



Secrétariat Général

Direction générale des
ressources humaines

Sous-direction du recrutement

MINISTÈRE
DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE

Concours du second degré – Rapport de jury

Session 2011

AGREGATION

SCIENCES PHYSIQUES

Option Physique Chimie

Concours interne

Rapport de jury présenté par Jean-Marc BERROIR
Professeur des universités

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

RAPPORT DU JURY DES CONCOURS D'AGREGATION INTERNE ET DU CAERPA DE SCIENCES PHYSIQUES OPTION PHYSIQUE ET CHIMIE

SESSION 2011

0. Sommaire
1. Composition du jury
2. Avant-propos du président
3. Réglementation du concours et informations statistiques
 - Réglementation
 - Informations statistiques
 - Epreuves écrites
 - Epreuves orales
 - Répartition des candidats par académie
 - Répartition des candidats par sexe
4. Enoncé de la composition de physique
5. Solution de la composition de physique
6. Rapport relatif à la composition de physique
7. Enoncé de la composition de chimie
8. Solution de la composition de chimie
9. Rapport relatif à la composition de chimie
10. Déroulement des épreuves orales
11. Enoncé des sujets des épreuves orales de la session 2011
12. Rapport sur les épreuves orales de physique
13. Rapport sur les épreuves orales de chimie
14. Enoncé des sujets des épreuves orales de la session 2012

1. COMPOSITION DU JURY

BERROIR Jean-Marc	Professeur des Universités, Paris, Président
MAUHOURLAT Marie-Blanche	Inspecteur Général de l'Éducation Nationale, Vice Présidente
VIGNERON Michel	IA-IPR, académie de Versailles, Vice Président, Secrétaire Général
DE TOURRIS Rodolphe	Professeur agrégé, Paris, Représentant de l'enseignement privé
BESSY Geneviève	Professeure de Chaire Supérieure, Bordeaux
BLASCO Frédéric	IA-IPR, académie de Bordeaux
BOISGARD Rodolphe	Maître de Conférences, Bordeaux
DESBIOLLES Pierre	Professeur des Universités, Paris
ÉDARD Florence	Professeure de Chaire Supérieure, Poitiers
FRÈRE Pierre	Professeur des Universités, Nantes
LAJOIE Caroline	Professeure de Chaire Supérieure, Nice
LÉVÊQUE Thierry	IA-IPR, Agence pour l'Enseignement Français à l'Étranger
PLAIDY Olivier	Professeur agrégé, Bordeaux
REYDELLET Laure-Hélène	Professeure agrégée, Paris
RÉMY Sophie	Professeure de Chaire Supérieure, Limoges
ROBERT Vincent	Professeur des Universités, Strasbourg
SANZ Marie-Noëlle	Professeure de Chaire Supérieure, Paris
SIMON Christiane	IA-IPR, Académie d'Amiens
SZYMCZAK Anne	Professeure de Chaire Supérieure, Valenciennes
TERKI Férial	Maître de Conférences, Montpellier

2. AVANT-PROPOS

Le rapport du jury des concours de l'agrégation interne et du CAERPA de sciences physiques, option physique et chimie, de la session 2011 est mis en ligne sur le serveur du Ministère : <http://www.education.gouv.fr/siac/siac2> ainsi que sur le site <http://www.agregation-interne-physique-chimie.org>. Il est donc rapidement accessible par tous ceux, candidats et formateurs, concernés par ces concours de promotion interne.

Pour le concours public, le nombre des postes offerts en 2011 est en forte baisse par rapport aux années précédentes (35 postes au lieu de 45 chaque année de 2006 à 2010). Pour le CAERPA, la baisse est également très significative par rapport à 2010 (8 postes au lieu de 11). En conséquence, la sélectivité des deux concours, déjà très forte les années précédentes, a encore augmenté en 2011. Les ratios « nombre de candidats présents à au moins une épreuve » sur « nombre de postes » sont 25,6 pour le concours public et 21,9 pour le CAERPA (à comparer à 20,9 et 15,1 en 2010). Sur l'ensemble des deux concours, 1070 candidats ont composé à l'écrit. Ce chiffre, qui confirme les observations faites durant les sessions antérieures, montre à l'évidence le succès d'un concours conçu tant pour contribuer à la promotion interne des professeurs en exercice que pour participer à leur formation continue. A l'issue des épreuves écrites, 84 candidats ont été déclarés admissibles (71 pour le public et 13 pour le CAERPA). La barre d'admissibilité, identique pour les deux concours, est cette année de 26,8 / 40, ce qui reflète le bon niveau de l'ensemble des candidats admissibles. Ceci a été confirmé par les épreuves orales, à l'issue desquelles l'ensemble des postes offerts a été pourvu. La barre d'admission est de 51,2 / 80 pour le concours public et de 48,6 / 80 pour le CAERPA. L'existence de deux barres différentes démontre que le jury aurait volontiers reçu d'avantage de candidats au concours public si le nombre des postes offerts l'y avait autorisé.

L'âge moyen des candidats admis est cette année de 35,5 ans, ce qui est très comparable aux chiffres observés en 2010 et 2009 (36,1 et 35). 20 % des admis ont 40 ans ou plus. Comme les années précédentes, on observe que de nombreux candidats, qui ont fait le choix d'une immersion professionnelle immédiate après leur succès au CAPES, se présentent au concours interne dès qu'ils remplissent les conditions statutaires requises, en ayant pour nombre d'entre eux continué à préparer les concours externes de l'agrégation.

Afin de prendre davantage en compte les **compétences professionnelles** acquises par les candidats au fil des années d'exercice de leur métier d'enseignant, le jury a introduit, de manière explicite et ce depuis plusieurs années, une composante pédagogique dans les épreuves écrites. L'attention des candidats est attirée par le fait que cette composante pédagogique représente une fraction significative de la note (entre 1/4 et 1/3 de la note globale) et qu'il convient de ne pas la négliger. A travers cette disposition, le jury montre clairement son intention d'évaluer, tant à l'écrit qu'à l'oral, les compétences acquises par la pratique réflexive du métier. Car si le concours repose sur la maîtrise d'un socle solide de connaissances scientifiques garantissant la capacité à assurer un enseignement au niveau du premier cycle post-baccalauréat - et à l'évidence, ces connaissances doivent être testées lors des épreuves -, d'autres valeurs, telles l'expérience professionnelle acquise, les compétences expérimentales (capacités expérimentales, protocoles, ...) se doivent aussi d'être prises en compte dans le cadre d'un concours interne. Cette analyse est confortée par les **compétences attendues des professeurs** stagiaires en formation (cf. le cahier des charges de la formation des maîtres en vigueur). Ces compétences sont celles qui doivent être acquises par les professeurs stagiaires et il paraît tout à

fait légitime que ces compétences attendues des nouveaux professeurs recrutés le soient également de la part des professeurs en exercice. Les candidats ne doivent donc pas être surpris si à l'occasion des épreuves écrites ou orales des questions portent sur la conception et la mise en œuvre de l'enseignement, l'organisation du travail de la classe, la prise en compte de la diversité des élèves, l'évaluation des acquis des élèves, la maîtrise des TIC...

Force est aussi de constater que le déséquilibre des genres parmi les admis est toujours présent même s'il est moins affirmé que les années précédentes. Une fois de plus, la répartition entre hommes et femmes au sein des admis (70% d'hommes et 30% de femmes sur l'ensemble des deux concours) ne reflète absolument pas les proportions constatées dans la profession. Notons que cela ne signifie pas que les femmes réussissent moins bien le concours, puisque la répartition hommes-femmes des candidats ayant composé aux épreuves écrites (66% d'hommes et 34 % de femmes) est très voisine de celle des admis.

Comme à l'accoutumée, **le rapport du jury est avant tout un outil d'information, de travail et de conseil** pour les futurs candidats ainsi que pour les centres de préparation.

Les épreuves écrites font ainsi l'objet d'une correction détaillée, certaines questions faisant l'objet de recommandations ou commentaires plus précis.

De même, les attendus du jury concernant les épreuves orales sont déclinés de manière détaillée pour chacun des types d'épreuves, en physique et en chimie, dans les rubriques 12 et 13. Cependant, il apparaît important, dès à présent, de reformuler pour l'oral les remarques générales suivantes :

- **En leçon**, il est prioritaire de définir avant tout l'objectif à atteindre à travers le thème étudié. Ce n'est qu'à ce prix que l'on peut identifier le fil conducteur de la construction de la leçon et faire passer avec clarté et cohérence un message fort. Certes la construction scientifique de la leçon constitue la colonne vertébrale de l'exposé, mais de réelles compétences pédagogiques sont attendues : le candidat se doit de convaincre le jury de l'intérêt des explications qu'il donne. Chaque fois que cela est possible, les exposés doivent être illustrés par des expériences bien choisies et bien réussies ; celles-ci font partie intégrante de l'argumentation scientifique et sont toujours très appréciées du jury. De même, la présentation des leçons doit intégrer l'utilisation des moyens de projection modernes qui sont devenus aujourd'hui des outils de communication incontournables pour tout enseignant. A cet égard, vidéo projecteurs, tableaux numériques interactifs, caméras et webcams sont mis à la disposition des candidats.
- **En montage**, un choix cohérent et personnel des expériences réalisées est attendu. Les thématiques des montages sont très larges, permettant à chacun de proposer un choix d'expériences variées. Le jury attire toutefois l'attention des candidats sur le fait qu'ils doivent éviter de se disperser. Il leur conseille de ne proposer qu'un nombre limité d'expériences judicieusement choisies, illustrant de manière convaincante le sujet proposé, correspondant à une progression pédagogique raisonnée et autorisant de plus des mesures qui doivent être précises, exploitées et interprétées. Il rappelle enfin que l'outil informatique est désormais intégré dans la pratique pédagogique quotidienne ; les logiciels habituellement présents dans les laboratoires des lycées sont disponibles lors des épreuves orales. Tout comme pour les leçons, l'utilisation du vidéo projecteur est vivement recommandée, tant pour visualiser les résultats d'une expérience sur un tableau ou sur un graphe, que pour projeter en grand écran, à l'aide d'une caméra, une expérience réalisée sur la table de travail du candidat.

Par ailleurs, il convient d'attirer l'attention des candidats sur le fait qu'en se présentant à un concours, ils se trouvent en compétition les uns avec les autres, et qu'il en résulte obligatoirement une comparaison de leurs prestations individuelles. Toute autoévaluation à la fin d'une épreuve (ou toute

évaluation formulée par un observateur extérieur au jury) est ainsi vaine, car non fondée sur une vue globale des prestations de l'ensemble des candidats. Cette remarque doit en particulier inciter ceux d'entre eux qui sont persuadés d'avoir échoué à une épreuve, à ne pas baisser les bras et à terminer le concours. L'expérience montre en effet, d'une part que des candidats admissibles avec un écrit moyen sont reçus dans les tous premiers rangs après les épreuves orales, et que d'autre part, ne pas briller à l'une des épreuves orales, n'empêche pas d'être admis.

Comme les années précédentes, les **documents polycopiés** élaborés par les centres de préparation et présentant pour chaque titre de montage un choix d'expériences adaptées, n'ont pas été autorisés (cf. rapport du jury de la session 2008).

Conformément aux informations communiquées dans le rapport de la session 2007, **les leçons de physique et de chimie** ne font plus référence individuellement à un programme précis de classe ou à niveau spécifique. Prises dans leur ensemble, ces leçons sont à traiter au niveau des classes préparatoires scientifiques ou :

- aux niveaux des deux premières années (niveaux L1 et L2) de la licence de physique ou de la licence de physique-chimie pour les leçons de physique
- aux niveaux des deux premières années (niveaux L1 et L2) de la licence de chimie ou de la licence de physique-chimie pour les leçons de chimie.

Cette mesure est la conséquence de l'organisation des études universitaires selon le schéma LMD ; elle répond par ailleurs à la volonté du jury de laisser davantage de liberté au candidat, qui n'est donc plus astreint à suivre le programme d'une classe donnée pour construire le contenu de sa leçon de physique ou de chimie. Cette liberté pédagogique a été mise à profit par une partie des candidats qui ont su ainsi présenter des leçons originales et particulièrement intéressantes, conséquence d'une préparation au concours ayant intégré cette nouvelle donnée.

Réussir aux concours nécessite une préparation active, durant toute l'année scolaire.

Le jury invite les candidats à mener de front la préparation aux épreuves écrites d'admissibilité et la préparation aux épreuves orales d'admission. Les sciences physiques et chimiques sont avant tout des sciences expérimentales et les deux épreuves se nourrissent l'une de l'autre. Il est parfaitement illusoire de penser que l'on peut réussir à l'oral en ne s'y préparant que quelques jours avant les épreuves. Aussi est-il conseillé avec insistance aux candidats qui ne disposent pas dans leur établissement d'un environnement sur lequel ils peuvent s'appuyer pour conforter leur préparation, de suivre les formations académiques et/ou universitaires assurant cette préparation. Le lecteur trouvera dans ce rapport un ensemble très détaillé de commentaires et conseils sur les épreuves orales qu'il conviendra de lire avec attention.

Le jury tient enfin à rappeler que le niveau des épreuves étant celui des classes préparatoires, de faibles résultats à celles-ci, pour un candidat donné, ne sauraient en aucun cas remettre en question la qualité de l'enseignement qu'il dispense dans les classes du second degré dont il a la charge.

Le jury a corrigé d'excellentes copies et a assisté, lors des épreuves d'admission, aussi bien pour les leçons que pour les montages, à des prestations remarquables. Il reconnaît et apprécie à leur juste valeur les efforts consentis par l'ensemble des candidats et félicite tout particulièrement les professeurs quadragénaires et quinquagénaires qui, ayant relevé le défi, ont réussi le concours ; l'un des lauréats est âgé de 48 ans, ce qui montre bien que l'on peut réussir le concours, même lorsque la formation initiale est bien loin derrière soi. Il encourage ceux qui n'en ont pas été récompensés lors de cette session à les renouveler, tout en mesurant les sacrifices que cela représente et les difficultés qu'ils

peuvent rencontrer à mener de front l'exercice normal du métier et la préparation au concours. Il va de soi qu'il ne faut pas se laisser décourager par une ou plusieurs tentatives infructueuses. L'expérience montre que la persévérance est la plupart du temps récompensée.

3. RÉGLEMENTATION DU CONCOURS ET INFORMATIONS STATISTIQUES

RÉGLEMENTATION

Epreuves :

Les épreuves écrites comportent :

- Une composition sur la physique de durée 5 h (coefficient 1)
- Une composition sur la chimie de durée 5 h (coefficient 1)

Les épreuves orales comportent :

- Une leçon (coefficient 1)
- Un montage (coefficient 1)

Le tirage au sort conduit le candidat à traiter :

soit une leçon de physique et un montage de chimie,
soit une leçon de chimie et un montage de physique.

Programme :

Le programme des épreuves écrites et orales de la session 2011 est décrit dans le BO spécial n°6 du 25 juin 2009.

Epreuves de physique :

Le programme se compose des programmes de physique des classes suivantes :

- seconde générale et technologique (B.O. hors série n°6 du 12 août 1999),
- première S (B.O. hors série n°7 du 31 août 2000),
- terminale S, y compris l'enseignement de spécialité (B.O. hors série n°4 du 30 août 2001),
- classes préparatoires scientifiques aux grandes écoles : classes PCSI, MPSI, MP, MP*, PC, PC*, PSI, BCPST, (B.O. hors-série n°3 du 26 juin 2003, B.O. hors-série n°5 du 28 août 2003, B.O. hors-série n°3 du 29 avril 2004 et B.O. hors-série n°6 du 16 septembre 2004).

Epreuves de chimie :

Cette épreuve porte sur les programmes de chimie des classes suivantes :

- seconde générale et technologique (B.O. hors série n°6 du 12 août 1999),
- première S (B.O. hors série n°7 du 31 août 2000),
- terminale S, y compris l'enseignement de spécialité (B.O. hors série n°4 du 30 août 2001) ;
- première et terminale de la série Sciences et technologies de laboratoire spécialités Physique de laboratoire et de procédés industriels et Chimie de laboratoire et de procédés industriels, (B.O. hors série du 24 septembre 1992 et du 30 décembre 1993),
- classes préparatoires scientifiques aux grandes écoles : classes PCSI, MPSI, MP, MP*, PC, PC*, PSI, BCPST, (B.O. hors-série n°3 du 26 juin 2003, B.O. hors-série n°5 du 28 août 2003, B.O. hors-série n°3 du 29 avril 2004 et B.O. hors-série n°6 du 16 septembre 2004).

INFORMATIONS STATISTIQUES

45 places ont été mises au concours de l'agrégation interne, et 8 au CAERPA.

Les tableaux ci-dessous donnent les informations générales relatives aux candidats du concours 2009, et les comparent aux données correspondantes des dix dernières sessions.

Agrégation interne

Année	Postes	Inscrits	Présents*	Taux de présence	Admissibles	Admis
2001	50	882	626	71%	101	50
2002	51	809	619	76,5%	102	51
2003	52	873	674	77,2%	101	52
2004	52	1044	833	80,6%	100	52
2005	54	1121	814	75%	106	52
2006	45	1373	957	69,7%	102	45
2007	45	1374	953	69,4%	101	45
2008	45	1353	962	71,1%	100	45
2009	45	1321	938	71%	94	45
2010	45	1484	964	65%	97	45
2011	35	1685	895	53%	71	35

CAERPA

Année	Postes	Inscrits	Présents*	Taux de présence	Admissibles	Admis
2001	9	167	117	70,0%	13	7
2002	10	184	137	74,4%	13	7
2003	10	157	115	73,2%	12	4
2004	9	171	135	78,9%	14	7
2005	10	190	131	69%	10	4
2006	10	252	167	66,3%	6	2
2007	9	226	159	70,3%	7	4
2008	7	251	155	61,7%	8	4
2009	8	227	147	64,8%	14	8
2010	11	276	167	60,5%	9	4
2011	8	365	175	47,7%	13	8

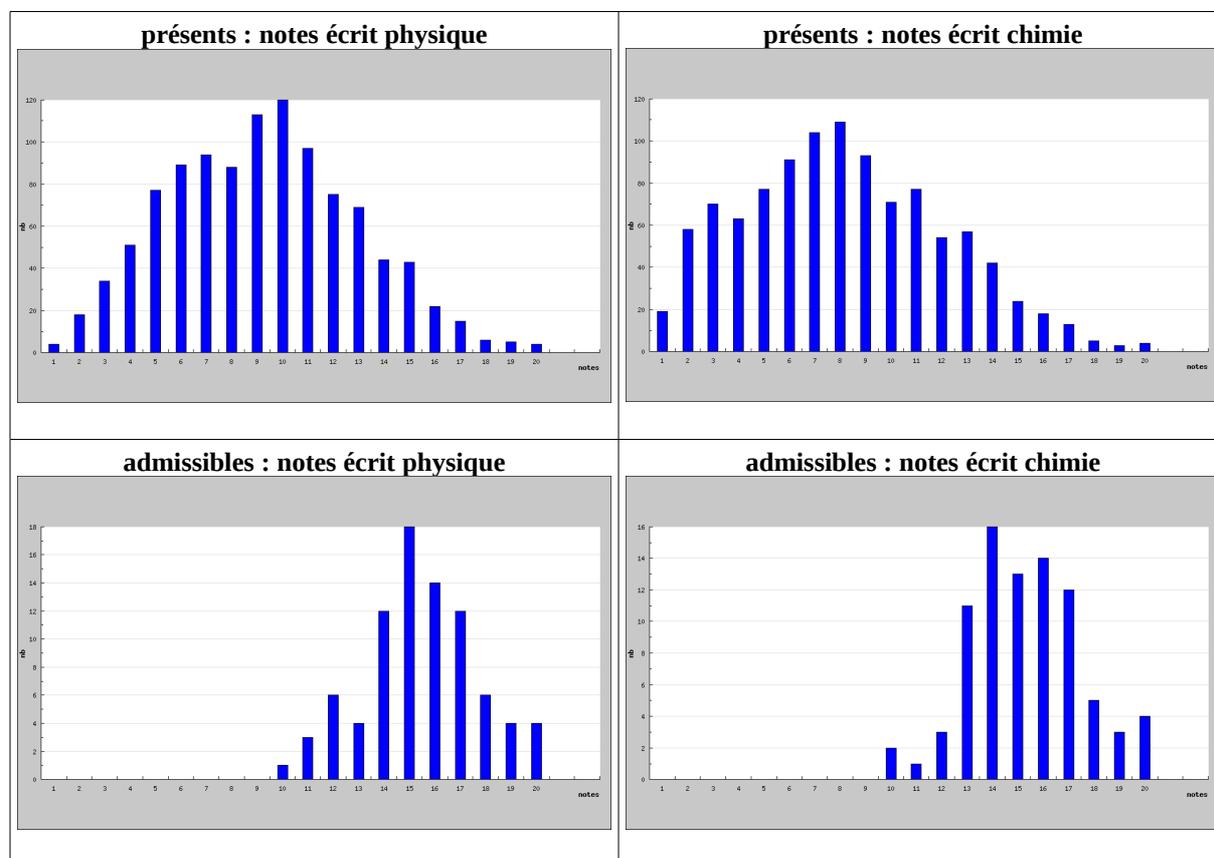
* Présents à au moins une épreuve

EPREUVES ECRITES

Les épreuves écrites se sont déroulées les 27 et 28 janvier 2011.

	Agrégation interne	CAERPA
Composition sur la physique :		
Moyenne	8,91	8,40
Meilleure note	20	19,4
Ecart-type	3,62	3,85
Moyenne des candidats admissibles	14,89	15,58
Ecart-type des admissibles	2,21	1,96
Composition sur la chimie :		
Moyenne	7,77	7,32
Meilleure note	20	20
Ecart-type	3,99	3,86
Moyenne des candidats admissibles	14,95	14,35
Ecart-type des admissibles	2,12	2,42
Barre d'admissibilité	26,8	26,8
Nombre d'admissibles	71	13

Les figures ci-dessous présentent les distributions des notes obtenues à chacune des épreuves écrites par l'ensemble des candidats aux deux concours.



EPREUVES ORALES

Les épreuves orales se sont déroulées du 11 au 18 avril 2011.

Résultats des candidats aux épreuves orales :

Nature de l'épreuve	Moyenne des candidats présents aux épreuves orales	Ecart-type
Leçon de physique	10,38	3,59
Leçon de chimie	10,71	3,49
Montage de physique	10,22	3,85
Montage de chimie	10,88	3,78

	Agrégation interne	CAERPA
Barre d'admission	51,2	48,6
Nombre d'admis	35	8

Distribution des notes des candidats présents aux épreuves orales :



REPARTITION DES CANDIDATS PAR ACADEMIE

AGRÉGATION INTERNE

Academie	Inscrits	Présents à au moins 1 épreuve	admissibles	admis
DIJON	35	18	2	
POITIERS	44	21	1	1
LA REUNION	73	40	1	
LILLE	104	67	8	3
MONTPELLIER	72	37	2	1
CRETEIL-PARIS-VERSAIL.	337	180	20	12
AIX-MARSEILLE	68	43	1	
BESANCON	25	12	1	
BORDEAUX	59	35	4	2
CAEN	36	19	1	
CLERMONT-FERRAND	10	7		
GRENOBLE	60	25	3	2
LYON	84	48	6	2
NANCY-METZ	61	31	3	
RENNES	50	22		
STRASBOURG	50	22		
TOULOUSE	69	39	2	1
NANTES	58	32	4	2
ORLEANS-TOURS	65	35	1	1
PAU			1	1
REIMS	26	18	1	1
AMIENS	42	22	1	
ROUEN	51	24	2	1
LIMOGES	10	5	1	
NICE	62	25	4	4
CORSE	20	11		
MARTINIQUE	25	15	1	1
GUADELOUPE	44	17		
GUYANE	14	8	1	1
NOUVELLE CALEDONIE	10	4		
MAYOTTE	14	9		
POLYNESIE FRANCAISE	7	4		

CAERPA

Academie	Inscrits	Présents à au moins 1 épreuve	admissibles	admis
DIJON	8	6		
POITIERS	9	3		
LA REUNION				
LILLE	33	20	1	
MONTPELLIER	16	6	1	
CRETEIL-PARIS-VERSAIL.	65	28	3	2
AIX-MARSEILLE	24	11	1	1
BESANCON	4	3		
BORDEAUX	21	9	1	
CAEN	8	4		
CLERMONT-FERRAND	7	3		
GRENOBLE	20	11	2	1
LYON	21	8		
NANCY-METZ	11	5		
RENNES	19	9		
STRASBOURG	5	4		
TOULOUSE	12	6	1	1
NANTES	29	12	1	1
ORLEANS-TOURS	6	5	1	1
REIMS	9	7		
AMIENS	4	3		
ROUEN	4	1		
LIMOGES	5	2		
NICE	8	1		
CORSE				
MARTINIQUE	4	2		
GUADELOUPE	4	3	1	1
GUYANE	2	2		
NOUVELLE CALEDONIE	2			
MAYOTTE				
POLYNESIE FRANCAISE	5	1		

REPARTITION DES CANDIDATS PAR SEXE

2011	AGREGATION INTERNE			CAERPA		
	présents	admissibles	admis	présents	admissibles	Admis
HOMMES	600	49	23	104	10	7
	67%	69%	68%	59%	77%	88%
FEMMES	295	22	12	71	3	1
	33%	31%	34%	41%	23%	13%

Rappel des trois années précédentes :

2010	AGREGATION INTERNE			CAERPA		
	présents	admissibles	admis	présents	admissibles	Admis
HOMMES	700	80	36	107	8	4
	73%	82%	80%	64%	89%	100%
FEMMES	264	18	9	60	1	0
	27%	18%	20%	36%	11%	0%

2009	AGREGATION INTERNE			CAERPA		
	présents	admissibles	admis	présents	admissibles	Admis
HOMMES	640	69	32	89	12	7
	68%	73%	71%	61%	86%	87,5%
FEMMES	298	25	25	58	2	1
	32%	27%	29%	39%	14%	12,5%

2008	AGREGATION INTERNE			CAERPA		
	présents	admissibles	admis	présents	admissibles	Admis
HOMMES	654	72	33	99	6	3
	68%	72%	73%	64%	75%	75%
FEMMES	308	28	12	56	2	1
	32%	28%	27%	36%	25%	25%

SESSION 2011

AGRÉGATION
CONCOURS INTERNE
ET CAER

Section : SCIENCES PHYSIQUES
Option : PHYSIQUE ET CHIMIE

**COMPOSITION SUR LA PHYSIQUE
ET LE TRAITEMENT AUTOMATISÉ DE L'INFORMATION**

Durée : 5 heures

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

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

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

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

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

Tournez la page S.V.P.

Détection d'une nanosphère d'or par microscopie photothermique

Au cours des dernières décennies sont apparues des techniques de microscopie qui permettent d'étudier des objets dont la taille est très inférieure aux longueurs d'onde optique. Ainsi, l'équipe du professeur Brahim Lounis, de l'université Bordeaux 1, a mis au point une technique de microscopie photothermique qui permet de détecter et de localiser, dans un échantillon, des particules d'or dont le rayon n'excède pas quelques nanomètres. Le principe de la microscopie photothermique ainsi que ses premières applications à la détection de molécules biologiques sont décrits dans un article de recherche publié en 2003 par cette équipe¹. Ce problème s'inspire librement de ces travaux pour aborder le principe de la détection d'une nanosphère d'or par microscopie photothermique.

Le problème est divisé en quatre parties largement indépendantes. Au sein de chaque partie, le candidat pourra admettre, la cas échéant, les résultats donnés par l'énoncé pour répondre aux questions suivantes.

Dans l'énoncé, les vecteurs sont notés en caractères gras. Les candidats sont cependant invités, dans leur copie, à utiliser des flèches pour les représenter.

Formulaire

Expression des opérateurs vectoriels en coordonnées sphériques

Si l'on note $U = U(r, \theta, \phi)$ une fonction scalaire des trois coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) :

- le gradient de U est donné par :

$$\mathbf{grad} U = \frac{\partial U}{\partial r} \mathbf{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial \theta} \mathbf{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial U}{\partial \phi} \mathbf{e}_\phi$$

- le laplacien scalaire de U est donné par :

$$\Delta U = \operatorname{div}(\mathbf{grad} U) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2(rU)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial U}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 U}{\partial \phi^2}$$

Équations de Maxwell dans un milieu diélectrique linéaire, homogène et isotrope

Dans un milieu diélectrique linéaire, homogène et isotrope, non magnétique, de permittivité diélectrique relative ϵ , les équations de Maxwell liant les champs électrique \mathbf{E} et magnétique \mathbf{B} s'écrivent, en l'absence de charges libres :

$$\begin{aligned} (1) \quad \operatorname{div} \mathbf{E} &= 0 & (2) \quad \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0 \\ (3) \quad \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} & (4) \quad \operatorname{rot} \mathbf{B} &= \epsilon_0 \epsilon \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \end{aligned}$$

À partir de ces équations, on montre l'existence d'un potentiel scalaire V et d'un potentiel vecteur \mathbf{A} tels que :

$$\mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{A} \quad \text{et} \quad \mathbf{E} = -\mathbf{grad} V - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}.$$

Quelques intégrales utiles à la résolution du problème

$$\int_0^\infty du u e^{-u} \cos(a-u) = \frac{\sin a}{2}, \quad \int_0^1 du u \sqrt{1-u^2} = \frac{1}{3}$$

¹L. Cognet, C. Tardin, D. Boyer, D. Choquet, P. Tamarat, and B. Lounis, "Single metallic nanoparticle imaging for protein detection in cells", Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A. **100**, 11350-11355 (2003).

Partie A

Optique géométrique

1 Considérations générales

Définir, et éventuellement commenter brièvement (4 lignes maximum à chaque fois), les termes suivants :

- célérité de la lumière ;
- milieu transparent, homogène et isotrope ;
- indice optique ;
- dioptre, réflexion, réfraction ;
- lentille mince convergente.

2 Les lentilles en classe de 4ème au collège

Document joints en annexe (extraits du B.O.E.N. spécial n° 6 du 28/08/2008) :

- la démarche d'investigation (extrait des programmes de collège, annexe A) ;
- la lumière : couleurs, images, vitesse (extrait du programme de la classe de quatrième, annexe B).

Le professeur se propose de commencer l'étude des lentilles selon la démarche d'investigation. Comment peut-il concevoir sa leçon ? La réponse ne devra pas dépasser une vingtaine de lignes, une ligne s'entendant au sens de 60 signes, blancs et signes de ponctuation compris.

Le professeur explicitera avec soin :

- le choix d'une ou plusieurs situation(s)-problème(s) ;
- les tâches des élèves : formulation d'hypothèses explicatives, proposition de protocoles expérimentaux, débats avec échanges argumentés ;
- les connaissances acquises en fin de séance et la possible mobilisation ultérieure de ces connaissances.

3 Les lentilles minces

Considérons une lentille mince, supposée convergente, placée en un point O . Elle donne d'un objet AB une image $A'B'$ (Fig. (1)). Les foyers objet et image sont nommés F et F' et, dans la suite de l'énoncé, on note $p = \overline{OA}$ la distance algébrique qui sépare la lentille de l'objet, et $p' = \overline{OA'}$ la distance algébrique qui sépare la lentille de l'image. De même, on note $f = \overline{OF}$ et $f' = \overline{OF'}$ les valeurs algébriques des distances focales objet et image, en supposant que $f' = -f$. Les distances sont comptées positives de gauche à droite ($f' = \overline{OF'} > 0$ sur la figure (1)) et de haut en bas ($\overline{AB} > 0$ sur cette même figure).

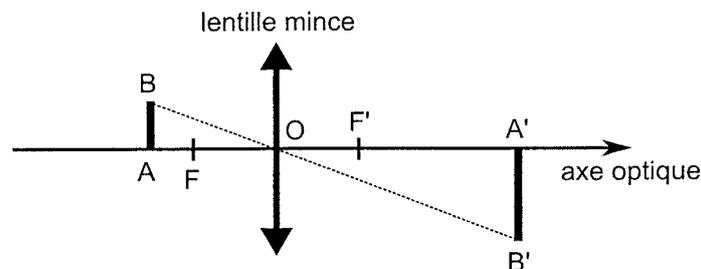


FIG. 1 – Formation d'une image par une lentille mince.

1. Reproduire la figure (1), et compléter la construction géométrique de l'image $A'B'$ en indiquant le trajet suivi par un rayon lumineux issu du point B et passant par le foyer F , ainsi que le trajet suivi par un rayon venant de $-\infty$, parallèle à l'axe optique, et passant par le point B .

Tournez la page S.V.P.

- Rappeler la formule de conjugaison qui lie p , p' et f' . Commenter les cas particuliers $p = f$, $p = 2f$, $p' = f'$.
- Donner l'expression du grandissement $\gamma = \overline{A'B'}/\overline{AB}$ en fonction de p' et p .
- Montrer que, dans le cas d'une lentille mince convergente de distance focale f' , la distance $D = p' - p$ entre un objet et son image réelle par la lentille ne peut être inférieure à $D_m = 4f'$.
- Décrire brièvement, en s'appuyant sur un schéma, une méthode fréquemment utilisée pour déterminer la distance focale f' d'une lentille convergente.
- Proposer une méthode simple pour mesurer la distance focale f' d'une lentille divergente.
- On désire mesurer la focale d'un objectif de microscope, de très faible distance focale objet ($|f| < 1$ cm). On propose pour cela le dispositif représenté sur la figure 2. On réalise, à l'aide de l'objectif, l'image sur un écran d'une mire constituée de dix traits verticaux très fins, séparés par un intervalle fixe $m = 100 \mu\text{m}$, imprimés sur un support transparent. La mire est très proche de l'objectif, et la distance D entre la mire et l'écran est fixée à $D = 1$ m.

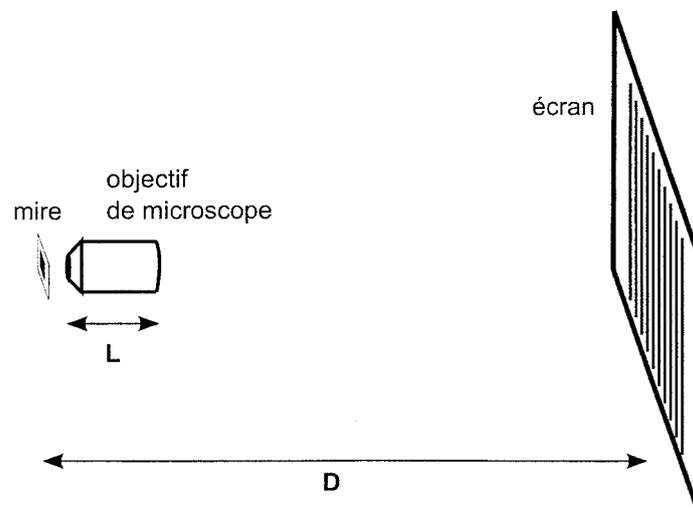


FIG. 2 - Image d'une mire par un objectif de microscope.

- Montrer, à partir des formules de conjugaison, que dans ce cas le grandissement γ du montage peut s'écrire :

$$\gamma \simeq \frac{D}{f}.$$

- Expliciter un protocole permettant de déterminer f à partir de la mesure de γ . Estimer l'incertitude sur f .
- Sachant que la longueur d'un objectif de microscope est typiquement $L = 4$ cm, expliquer pourquoi les méthodes généralement employées pour mesurer la distance focale d'une lentille convergente sont mal adaptées à la mesure de f .

4 Instruments d'optique : association de lentilles

En dehors de la simple loupe, la plupart des instruments d'optique associe plusieurs lentilles. Deux instruments sont particulièrement courants et figurent explicitement au programme de l'enseignement de spécialité de la classe de Terminale S : le microscope et la lunette astronomique. Les questions des rubriques suivantes sont du niveau de cette classe et les réponses à plusieurs d'entre elles pourraient être trouvées dans le programme.

4.1 Généralités

- Quelles difficultés présente l'étude expérimentale des versions commerciales de ces deux instruments ?

2. Dans l'enseignement secondaire du lycée, on les surmonte en utilisant des "maquettes" constituées de deux lentilles convergentes placées sur cavalier coulissant sur un banc. Pour des raisons pratiques, les distances focales de ces lentilles sont de l'ordre de 10 cm. Quels inconvénients présente cette solution ?
3. Qu'appelle-t-on un système afocal ?
4. Dans ce qui suit, les appareils sont réglés de telle sorte que l'image finale (donnée par l'oculaire) soit à l'infini. Pourquoi ? Ainsi réglé, le microscope est-t-il un système afocal ? Et la lunette ?

4.2 Le microscope

Le microscope est constitué de deux composants distincts, l'objectif et l'oculaire, chacun étant assimilable à une lentille mince convergente unique. Tous deux ont même axe optique, l'axe du microscope. Les grandeurs concernant l'objectif sont indicées 1, celles concernant l'oculaire sont indicées 2.

1. Est-il réaliste d'assimiler l'objectif et l'oculaire à des lentilles minces ?
2. Préciser les ordres de grandeur des distances focales f'_1 et f'_2 pour un microscope d'amateur (ou de laboratoire de lycée) d'usage courant.
3. Grossissement du microscope : le grossissement G permet de comparer les angles sous lesquels un objet est vu directement et à travers l'instrument d'optique. On suppose qu'un objet AB perpendiculaire à l'axe optique (A étant sur cet axe) est vu à l'œil nu sous l'angle α supposé petit. L'œil est alors à la distance minimale de vision distincte $d_m = 0,25$ m. Lors de l'observation au microscope, le faisceau émergent est incliné de l'angle α' sur l'axe optique. On suppose que les foyers image F'_1 de l'objectif et objet F_2 de l'oculaire sont distants de Δ (intervalle optique), avec $F'_1 F_2 = \Delta = 0,16$ m.

Faire un schéma du système optique, en plaçant en particulier l'image $A_1 B_1$ de l'objet AB par l'objectif. Montrer que le grossissement standard $G = |\alpha'/\alpha|$ du microscope vaut :

$$G = \frac{\Delta d_m}{f'_1 f'_2}.$$

Estimer G pour le microscope d'amateur évoqué à la question précédente.

4. Limitations, perfectionnements :
 - (a) Quels sont les phénomènes qui limitent les performances des microscopes optiques ? Donner un ordre de grandeur du grossissement maximal que l'on peut atteindre.
 - (b) On admet que la distance minimale entre deux points que l'on peut voir séparés à travers l'instrument (pouvoir séparateur) est :

$$\delta = \frac{0,61\lambda}{n \sin u},$$

où n est l'indice de réfraction dans lequel baigne l'objet, λ la longueur d'onde de la lumière utilisée et u le demi-angle d'ouverture du cône de lumière provenant de l'objet-source. Sur quels facteurs peut-on jouer, et dans quels sens, pour minimiser δ ? Montrer qu'il est difficile d'obtenir $\delta < 0,1 \mu\text{m}$.

- (c) Que peut-on répondre à un élève qui demande des précisions sur les avantages de principe et la nature du microscope électronique ? Pourquoi donne-t-on en général non le grossissement mais le grandissement pour un tel appareil ? Qu'est-ce qu'un microscope à effet tunnel ? à force atomique (AFM) ?

4.3 La lunette astronomique

Un tel instrument est évidemment destiné à observer les astres (planètes, étoiles). Comme pour le microscope, on considère qu'il est constitué de deux composants, l'objectif indicé 1 et l'oculaire indicé 2, chacun étant assimilé à une lentille mince unique.

1. Préciser les ordres de grandeur des distances focales f'_1 et f'_2 pour une lunette d'amateur (ou de laboratoire de lycée) d'usage courant.
2. L'image donnée par l'oculaire étant à l'infini, définir, en s'aidant d'un schéma explicatif, le grossissement G de la lunette et l'exprimer en fonction des distances focales f'_1 et f'_2 de l'objectif et de l'oculaire. Estimer un ordre de grandeur de G pour la lunette précédente.
3. Galilée utilisait une lunette dans laquelle l'oculaire était une lentille divergente. Quel est l'intérêt de cet instrument ?
4. De nos jours, l'astronome utilise plus souvent des télescopes. Qu'est-ce qui distingue la lunette astronomique du télescope ? Quels avantages ce dernier instrument présente-t-il ?

4.4 Microscope ou lunette ?

Le créateur de Tintin, Hergé, évoquait souvent les performances que permet la technologie moderne. Bien entendu, les libertés qu'il se permettait font parfois sourire. Dans "l'Étoile mystérieuse", Tintin rend visite au professeur Calys qui dirige un observatoire astronomique. La lunette (Hergé prend soin de ne pas parler de télescope) est très imposante : on peut probablement la comparer à la grande lunette de Meudon : objectif $f'_1 = 16$ m, rayon $R_1 = 83$ cm, oculaire $f'_2 = 4$ cm.

Une araignée qui a tissé sa toile se trouve être très proche de l'objectif, du côté opposé à celui de l'oculaire. Tintin la voit énorme. Cela est-il possible ?

4.5 Trajets optiques

1. Principe de Fermat : on suppose que la lumière traverse un certain nombre de milieux transparents i , d'indice absolu n_i . La distance géométrique parcourue dans le milieu i est notée L_i . Le chemin optique C est défini par :

$$C = \sum_i n_i L_i.$$

Le principe de Fermat postule que, pour aller d'un point A à un point B , la lumière "choisit" le trajet qui rend le chemin C stationnaire. Dans les cas simples, on admet que cela signifie que C est minimal. Montrer que cela revient à dire que le temps mis par la lumière pour aller de A à B est également minimal.

2. Réfraction : considérations qualitatives.
 - (a) Dioptré plan : on considère un dioptré plan séparant deux milieux transparents 1 et 2 d'indices n_1 et n_2 . On suppose que la lumière va d'un point A situé dans le milieu 1 au point B situé dans le milieu 2. On suppose que A et B ne sont pas sur une même normale au dioptré.
 - i. Justifier qualitativement que la lumière ne suit pas la ligne droite AB . De quel côté va-t-elle s'écarter ? On pourra supposer que $n_1 > n_2$.
 - ii. Le professeur souhaite que ses élèves vérifient la propriété suivante : si le principe de Fermat est vérifié, alors la loi de Snell-Descartes (loi des sinus) l'est aussi. Préciser comment l'utilisation d'un tableur permet de vérifier numériquement cette affirmation. On supposera que les élèves ignorent la notion de dérivée d'une fonction ; on se contentera de présenter le problème et d'indiquer la démarche suivie.
 - (b) Lentille convergente : on considère une lentille épaisse plan-convexe et deux rayons incidents, perpendiculaires à sa face plane : l'un suit l'axe optique, l'autre est parallèle à cet axe. Justifier qualitativement que la façon dont les rayons émergent de la lentille est cohérente avec le principe de Fermat.
3. Une drôle de question ! Le grand physicien américain Richard Feynman a beaucoup utilisé la notion de chemin dans ses travaux. Il avoue s'être posé la question suivante : "*Dans un milieu transparent, homogène et isotrope comme l'air ou le vide, la lumière va en ligne droite parce que c'est le plus court chemin. Mais comment sait-elle que c'est le plus court chemin ? A-t-elle essayé tous les autres ?*"

Que pourriez-vous répondre à un étudiant qui pose une telle question ?

Partie B

Interaction entre une nanosphère d'or et un champ laser

On considère une nanosphère d'or, de rayon $a = 10$ nm, immobilisée dans un gel dont le constituant très majoritaire est l'eau (gel aqueux). La sphère est placée dans un faisceau laser (Fig. 3), dont la longueur d'onde dans le vide est $\lambda = 532$ nm. Le gel et l'or sont considérés comme des milieux diélectriques linéaires homogènes isotropes, et on leur associe les permittivités diélectriques relatives ϵ pour l'or et ϵ_m pour le gel. Ces permittivités sont reliées aux indices optiques n de l'or et n_m du gel par les relations $\epsilon = n^2$ et $\epsilon_m = n_m^2$.

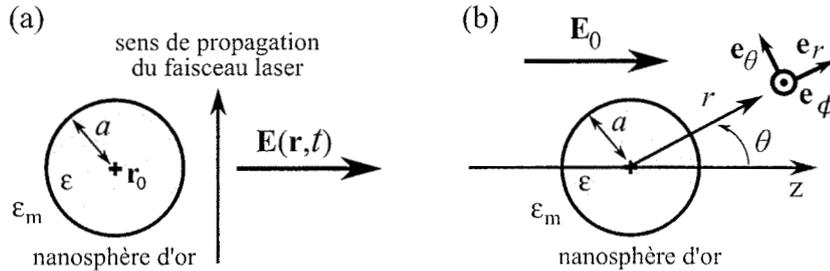


FIG. 3 – Nanosphère d'or immobilisée dans un gel et placée dans un faisceau laser. (a) Le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ associé au laser est, à chaque instant, dans le plan de la figure. (b) Coordonnées sphériques utilisées pour étudier la polarisation de la sphère par le champ statique \mathbf{E}_0 .

1 Champ électrique appliqué à la nanosphère

Au voisinage de la sphère, le champ électrique associé au faisceau laser à la position \mathbf{r} peut s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_L \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t), \quad (1)$$

où \mathbf{E}_L est un vecteur inclus dans le plan de la figure 3 (a).

1. Comment sont communément nommées les grandeurs \mathbf{k} et ω ?
2. Donner la relation liant ω à λ , puis celle liant k (norme de \mathbf{k}), ω et n_m .
3. Proposer un argument simple pour justifier que la sphère peut être considérée, à un instant t donné, plongée dans le champ électrique *uniforme* $\mathbf{E}(\mathbf{r}_0, t)$, où \mathbf{r}_0 est la position du centre de la sphère.

2 Polarisation de la nanosphère dans l'approximation dipolaire

À un instant t donné, le champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}_0, t)$, noté plus simplement \mathbf{E}_0 , polarise la sphère d'or. Cette polarisation est supposée analogue à celle obtenue en soumettant la sphère à un champ *statique* $\mathbf{E}_0 = E_0 \mathbf{e}_z$, uniforme dans tout l'espace (Fig. 3 (b)). Dans cette partie, on se place donc dans le cadre de l'électrostatique afin de déterminer les expressions des potentiels électrostatiques V à l'intérieur et V_m à l'extérieur de la sphère, sous l'hypothèse qu'aucune charge libre ne se trouve ni dans le gel, ni dans l'or, ni à l'interface gel-or.

1. Un point de l'espace est repéré à l'aide de coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) , le champ \mathbf{E}_0 déterminant la direction $0z$ (Fig. 3 (b)). Montrer, à l'aide d'un argument simple, que les potentiels V (à l'intérieur de la sphère) et V_m (à l'extérieur de la sphère) ne dépendent que de r et de θ (pas de dépendance en ϕ).
2. Établir que V et V_m vérifient l'équation de Laplace :

$$\Delta V = \Delta V_m = 0,$$

où Δ représente l'opérateur différentiel Laplacien scalaire. On pourra par exemple utiliser les équations de Maxwell (dans un milieu diélectrique linéaire, homogène et isotrope) rappelées dans le formulaire en début d'énoncé.

3. À grande distance de la sphère, on considère que V_m est le potentiel associé au champ $E_0 \mathbf{e}_z$ seul. En déduire que, pour $r \gg a$, le potentiel $V_m(r, \theta)$ peut être choisi de la forme :

$$V_m(r, \theta) = -E_0 z = -E_0 r \cos \theta.$$

4. En s'inspirant de cette expression, on cherche, pour un point quelconque de l'espace, des solutions à l'équation de Laplace $\Delta F = 0$ de la forme $F(r, \theta) = f(r) \cos \theta$. À partir de l'expression du Laplacien scalaire en coordonnées sphériques, donné dans le formulaire en début d'énoncé, montrer que $f(r)$ vérifie l'équation différentielle du second ordre suivante :

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{df}{dr} - \frac{2}{r^2} f = 0. \quad (2)$$

5. Montrer que l'équation (2) admet des solutions de la forme $f(r) = r^m$, où $m = 1$ ou $m = -2$.
6. On admet que, pour ce problème, les solutions $F(r, \theta)$ de l'équation de Laplace $\Delta F = 0$ sont de la forme :

$$F(r, \theta) = (Ar + Br^{-2}) \cos \theta,$$

où A et B sont des constantes réelles. À partir d'arguments physiques simples, en déduire que les potentiels $V(r, \theta)$ et $V_m(r, \theta)$ sont donnés par :

$$V(r, \theta) = A_1 r \cos \theta \quad \text{et} \quad V_m(r, \theta) = (B_2 r^{-2} - E_0 r) \cos \theta,$$

où A_1 et B_2 sont des constantes réelles.

7. Afin de déterminer les constantes A_1 et B_2 , on s'intéresse aux relations de passage à la surface de la sphère, c'est-à-dire à l'interface gel-or.

(a) En écrivant que le potentiel électrostatique est continu au passage de l'interface, établir une première relation liant A_1 et B_2 .

(b) Le gel et l'or étant considérés comme des milieux diélectriques linéaires, homogènes et isotropes, on définit les vecteurs $\mathbf{D} = -\epsilon_0 \epsilon \mathbf{grad} V$ dans l'or et $\mathbf{D}_m = -\epsilon_0 \epsilon_m \mathbf{grad} V_m$ dans le gel. Déduire de la continuité à l'interface de la composante radiale de \mathbf{D} (c'est-à-dire la composante de \mathbf{D} suivant le vecteur \mathbf{e}_r) une seconde relation liant A_1 et B_2 (l'expression de l'opérateur gradient en coordonnées sphériques est donnée dans le formulaire en début d'énoncé).

(c) Déterminer, à partir des deux relations obtenues, les expressions de A_1 et de B_2 .

(d) Interpréter ces résultats pour le cas particulier $\epsilon = \epsilon_m$.

8. Montrer que le potentiel V_m à l'extérieur de la sphère est donné par :

$$V_m(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \frac{a^3 E_0 \cos \theta}{r^2}.$$

9. Le potentiel $V_p(\mathbf{r})$ en un point $M(\mathbf{r})$ situé à grande distance d'un dipôle de moment \mathbf{p} placé dans un milieu diélectrique linéaire, homogène et isotrope, de permittivité ϵ_m , a l'expression suivante :

$$V_p(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{r^3},$$

le dipôle \mathbf{p} étant placé à l'origine du repère. À la lumière de cette expression, proposer une interprétation physique pour chacun des termes de l'expression de $V_m(r, \theta)$, et montrer que l'on peut considérer que le champ \mathbf{E}_0 induit dans la sphère un dipôle \mathbf{p} donné par :

$$\mathbf{p} = \epsilon_0 \epsilon_m \alpha \mathbf{E}_0, \quad \text{avec} \quad \alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}. \quad (3)$$

3 Sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion

On admet dans cette partie que les résultats obtenus précédemment sont valables lorsque le champ électrique dépend du temps et que la permittivité ϵ est complexe. Placée dans le faisceau laser, la nanosphère d'or *absorbe* et *diffuse* la lumière, et les puissances lumineuses P_{abs} et P_{diff} respectivement absorbée et diffusée par la sphère vérifient :

$$P_{\text{abs}} = \sigma_{\text{abs}} I_0 \quad \text{et} \quad P_{\text{diff}} = \sigma_{\text{diff}} I_0,$$

où I_0 est l'intensité du faisceau laser au centre \mathbf{r}_0 de la nanosphère (puissance lumineuse par unité de surface en ce point), σ_{abs} et σ_{diff} étant appelées respectivement sections efficaces d'absorption et de diffusion. On définit la section efficace d'extinction par :

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{diff}}.$$

À partir de l'expression (3) du dipôle induit par le champ laser dans la sphère, on peut montrer que ces sections efficaces sont reliées à la polarisabilité α (relation (3)) par les relations :

$$\sigma_{\text{ext}} = k \text{Im}[\alpha] \quad \text{et} \quad \sigma_{\text{diff}} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2,$$

où k est la norme du vecteur \mathbf{k} qui intervient dans l'expression du champ électrique dans le gel (équation (1)), $\text{Im}[\alpha]$ est la partie imaginaire de α , et $|\alpha|$ son module.

1. Justifier à partir d'arguments dimensionnels la dénomination de "section efficace" employée pour σ_{abs} , σ_{diff} et σ_{ext} .
2. Quelle est la dépendance en ω de σ_{diff} ? Commenter.
3. Montrer que le rapport $\sigma_{\text{diff}}/\sigma_{\text{ext}}$ est de l'ordre de V/λ^3 , où λ est la longueur d'onde de la lumière laser dans l'air. En déduire que, pour une nanoparticule d'or, on peut écrire $\sigma_{\text{ext}} \simeq \sigma_{\text{abs}}$.
4. En écrivant que la permittivité de l'or est un nombre complexe de la forme $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, et que celle du gel (ϵ_m) est un nombre réel, montrer que la section efficace d'absorption pour la nanosphère est donnée par :

$$\sigma_{\text{abs}} = 9V \epsilon_m^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}. \quad (4)$$

4 Indice optique de l'or

La puissance absorbée par la nanosphère plongée dans le faisceau laser s'écrit : $P_{\text{abs}} = \sigma_{\text{abs}} I_0$, σ_{abs} étant la section efficace d'absorption donnée par la relation (4). Dans cette partie, on aborde la dépendance de σ_{abs} en fonction de la pulsation ω du champ laser afin de déterminer s'il est possible de maximiser l'absorption d'énergie par la nanosphère. Il s'agit en pratique d'étudier la dépendance de la permittivité relative ϵ de l'or en fonction de ω .

1. Sur la figure (4) sont reportées les mesures de la partie réelle ϵ_1 et de la partie imaginaire ϵ_2 de la susceptibilité ϵ ($\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$) d'un échantillon d'or pour les longueurs d'onde du domaine visible. Quel est le signe de ϵ_1 ?
2. En considérant l'expression (4) de σ_{abs} , et sans calcul supplémentaire, estimer au voisinage de quelle valeur de ϵ_1 on attend un maximum de σ_{abs} . On notera ϵ_1^p cette valeur particulière, dont on donnera la valeur numérique (on donne l'indice de l'eau : $n_m = 1,33$).
3. Déterminer graphiquement, en utilisant la figure (4), la longueur d'onde λ_{max} au voisinage de laquelle on attend un maximum de σ_{abs} . Justifier le choix expérimental $\lambda = 532$ nm pour maximiser l'absorption de lumière par la nanosphère.
4. Sur la figure (4) sont également représentés des ajustements des données expérimentales par les parties réelle et imaginaire de l'expression suivante de ϵ :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma} + \frac{\tilde{\omega}_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\gamma}, \quad (5)$$

où $\epsilon(\infty)$ est un nombre réel (valeur mesurée de ϵ aux très grandes fréquences), et ω_p , Γ , $\tilde{\omega}_p$, ω_0 et γ sont des constantes qui permettent un ajustement satisfaisant dans l'intervalle 480 – 800 nm.

- (a) En évoquant un (ou des) modèle(s) microscopique(s) s'appuyant sur le caractère métallique de l'or, proposer une interprétation physique des deux derniers termes de cette somme.
 - (b) Pour les longueurs d'onde plus courtes que 480 nm, les courbes associées à l'équation (5) s'écartent beaucoup des données expérimentales. Quelle explication proposez-vous ?
5. Pour $\epsilon_1(\omega) = \epsilon_1^p$, on parle de "résonance plasmon". Quelle interprétation physique proposeriez-vous pour cette résonance ? Dans quel type de corps est-il envisageable d'observer une telle résonance ?

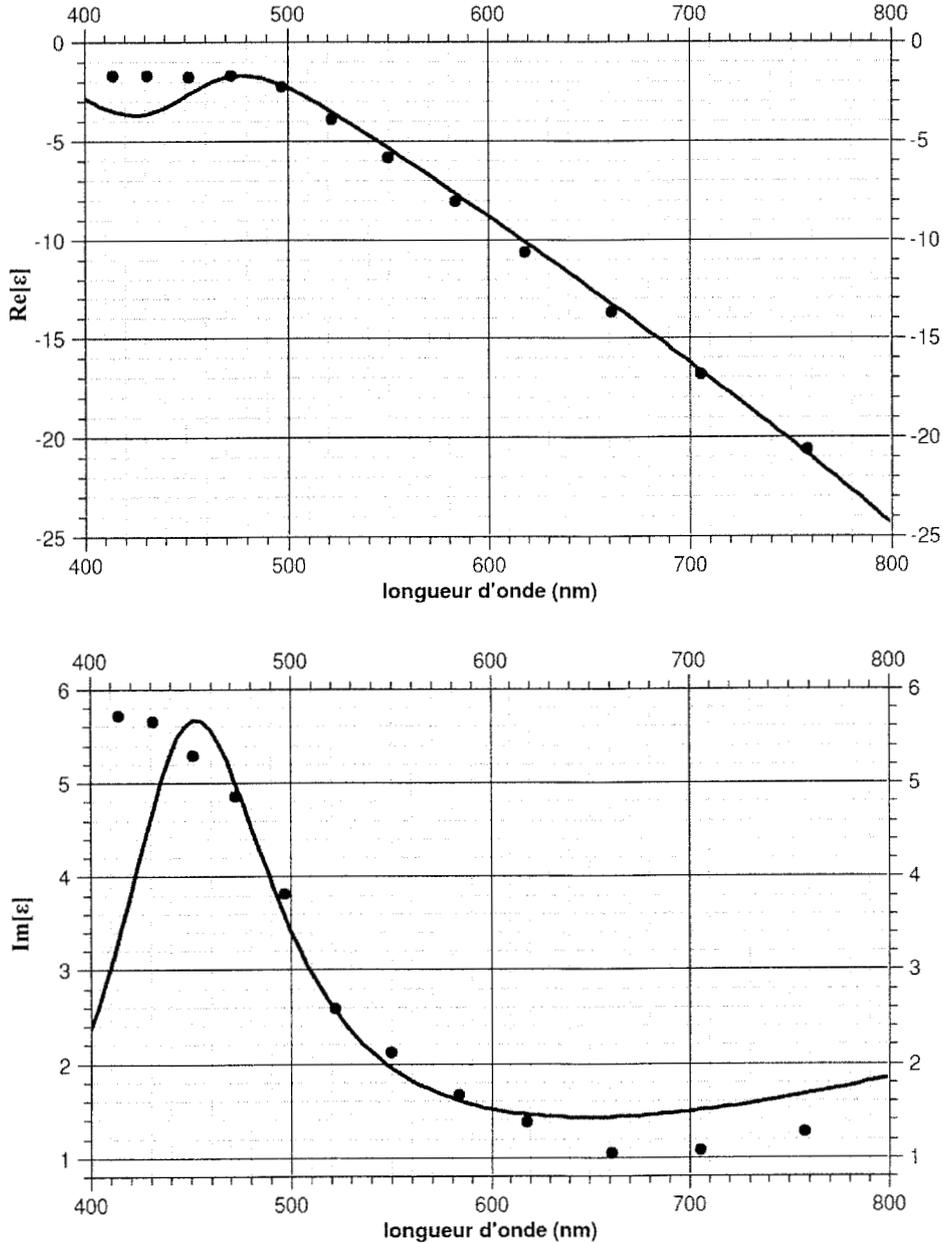


FIG. 4 – Parties réelle ($\epsilon_1 = \text{Re}[\epsilon]$) et imaginaire ($\epsilon_2 = \text{Im}[\epsilon]$) de la permittivité ϵ de l'or en fonction de la longueur d'onde dans l'air. Les données expérimentales (\bullet) sont extraites d'un article de P.B. Johnson and R.W. Christy ("Optical constants of the noble metals", *Phys. Rev. B* 6, 4370 (1972)). Les courbes continues résultent d'un ajustement par l'équation (5) avec $\epsilon(\infty) = 6,0$, $\omega_p/2\pi = 2,20 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$, $\Gamma/2\pi = 1,71 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $\tilde{\omega}_p/2\pi = 7,17 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $\gamma/2\pi = 1,43 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ et $\omega_0/2\pi = 6,67 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

Partie C

Profil de température autour d'une nanosphère d'or chauffée

On considère une sphère d'or, de rayon $a = 10$ nm, immobilisée dans un gel constitué très majoritairement d'eau, et chauffée par un faisceau laser. Dans cette partie du problème, on cherche à établir l'expression du profil de température dans la sphère et dans le gel.

Le milieu (gel) entourant la sphère est considéré comme homogène, infini, et initialement à la température T_0 . On note Λ et Λ_m les conductivités thermiques de l'or et du milieu, exprimées en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, et C et C_m les capacités thermiques volumiques de l'or et du milieu, exprimées en $\text{J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$. On supposera que, dans le domaine de températures exploré, ces grandeurs sont indépendantes de la température.

On note $P_{\text{abs}}(t)$ la puissance totale (exprimée en W) absorbée par la sphère à l'instant t , et $p_{\text{abs}}(t)$ la puissance absorbée à ce même instant par unité de volume (exprimée en W.m^{-3}). Dans tout le problème, $p_{\text{abs}}(t)$ est supposée identique en tout point de la sphère. Les transferts thermiques par conduction sont décrits par le vecteur densité de flux thermique \mathbf{j} , défini tel que le flux thermique $d\Phi$ à travers une surface élémentaire orientée $d\mathbf{S}$ est donné par : $d\Phi = \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}$.

1 Équation de la chaleur

1. Afin d'établir l'équation locale qui décrit l'évolution de la température T_m dans le gel, on considère un volume élémentaire $d^3V = dx dy dz$ centré sur un point $M(x, y, z)$ du milieu (Fig. 5).

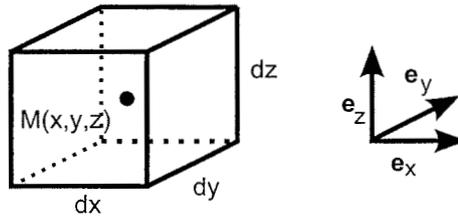


FIG. 5 – Volume d^3V considéré pour établir l'équation de la chaleur.

- (a) Montrer que la quantité de chaleur δQ_s sortant par conduction du volume d^3V durant la durée dt est donnée par :

$$\delta Q_s = \text{div } \mathbf{j} \cdot dt \cdot d^3V,$$

où $\text{div } \mathbf{j}$ est la divergence du vecteur \mathbf{j} en $M(x, y, z)$.

- (b) Énoncer la loi de Fourier reliant localement le vecteur densité de flux thermique \mathbf{j} , la conductivité thermique Λ_m et le gradient de température $\mathbf{grad } T_m$.
- (c) En déduire l'expression de δQ_s en fonction de Λ_m , d^3V , dt , et du Laplacien scalaire de la température T_m , $\Delta T_m = \text{div}(\mathbf{grad } T_m)$.
- (d) On note dT_m la variation de température du milieu contenu dans le volume d^3V durant la durée dt . Exprimer la variation d'énergie interne dU_m du milieu contenu dans le volume d^3V durant la durée dt .
- (e) À partir du bilan énergétique pour le milieu contenu dans d^3V , montrer que la température T_m autour de la sphère est solution de l'équation de la chaleur :

$$C_m \frac{\partial T_m}{\partial t} = \Lambda_m \Delta T_m. \quad (6)$$

2. On cherche maintenant à établir l'équation locale qui décrit l'évolution de la température T dans la sphère. En adoptant une démarche similaire à celle suivie précédemment, montrer que l'équation de la chaleur dans la nanosphère d'or s'écrit :

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \Lambda \Delta T + p_{\text{abs}}(t). \quad (7)$$

2 Régime permanent dans le cas d'une puissance constante

On suppose dans cette partie que la puissance absorbée par la sphère est *constante* au cours du temps ; en conséquence, on notera dans la suite $P_{\text{abs}}(t) = P_0$ et $p_{\text{abs}}(t) = p_0$, P_0 et p_0 étant des constantes réelles strictement positives. On se place en *régime permanent*, c'est-à-dire que les températures de la sphère et du gel ne dépendent pas du temps. On désire établir l'expression de la température en tout point de l'espace.

1. Montrer, à l'aide d'un argument simple, que les températures T_m en un point du milieu et T en un point de la sphère ne dépendent que de r , distance séparant le centre de la nanosphère du point considéré.
2. En déduire les deux équations différentielles vérifiées par $T_m(r)$ (température dans le gel) et $T(r)$ (température dans la sphère). On trouvera dans le formulaire en début d'énoncé l'expression du Laplacien scalaire Δ en coordonnées sphériques.
3. Afin de résoudre ces équations, on propose d'effectuer les changements de variable $u_m = r T_m$ et $u = r T$. Déterminer les équations différentielles vérifiées par $u_m(r)$ et $u(r)$.
4. En déduire l'expression de la température $T_m(r)$ dans le gel :

$$T_m(r) = T_0 + \frac{a}{r} (T(a) - T_0), \quad (8)$$

où T_0 est la température du gel lorsque $r \gg a$ et $T(a)$ est la température à la surface de la sphère, supposée continue au passage de la surface de la nanosphère.

5. Déterminer l'expression de $T(r)$ en fonction de r , a , $T(a)$ et p_0 .
6. En régime permanent, le vecteur densité de flux thermique \mathbf{j} est également continu au passage de la surface de la nanosphère. Donner une justification physique de cette continuité. En déduire, à partir des expressions de $T_m(r)$ et de $T(r)$, l'expression de $T(a)$ en fonction de T_0 , a , Λ_m et p_0 .
7. Donner l'expression de la température $T(r)$ dans la sphère en fonction de T_0 , P_0 , r , a , Λ_m et Λ .
8. Les conductivités thermiques de l'or et du milieu sont respectivement $\Lambda = 320 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $\Lambda_m = 0,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. En déduire que la température dans la sphère est pratiquement homogène, et égale à sa température de surface ($T(r) \simeq T(a)$).

3 Chauffage sinusoïdal de la sphère

On suppose maintenant que l'intensité du faisceau laser chauffant la nanosphère d'or est modulée sinusoïdalement, la puissance absorbée par la sphère étant donnée par :

$$P_{\text{abs}}(t) = P_0 [1 + \cos(\Omega t)],$$

où P_0 est une constante positive. On note $T(r, t)$ la température en un point de la sphère et $T_m(r, t)$ la température en un point du milieu, où r est la distance entre le point considéré et le centre de la sphère.

3.1 Estimation de la température de surface de la sphère

On cherche dans cette partie à estimer la température de surface de la sphère $T(a, t)$. Comme dans la partie précédente, on suppose qu'à chaque instant la température est continue au passage de l'interface gel-or ($T(a, t) = T_m(a, t)$).

1. Établir l'équation suivante, à partir d'un bilan énergétique sur la sphère :

$$P_{\text{abs}}(t) = -4\pi a^2 \Lambda \left. \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \right|_{r=a^-} + 4\pi C \frac{d}{dt} \left[\int_0^a dr r^2 T(r, t) \right], \quad (9)$$

la dérivée spatiale étant évaluée pour $r = a^-$, c'est-à-dire à proximité immédiate de la surface à l'intérieur de la sphère.

2. À partir de l'équation (9), on cherche à établir une équation différentielle sur $\delta T(a, t) = T(a, t) - T_0$.

(a) En supposant que la température de la sphère est pratiquement homogène et égale à $T(a, t)$, comme montré dans la section précédente du problème, établir que le dernier terme de l'équation (9) peut s'écrire :

$$4\pi C \frac{d}{dt} \left[\int_0^a dr r^2 T(r, t) \right] = \frac{4}{3} \pi a^3 C \frac{d\delta T(a, t)}{dt}.$$

(b) En utilisant la continuité du flux de chaleur à travers la surface de la sphère, établir une relation entre la dérivée spatiale de $T(r, t)$ en $r = a^-$ et la dérivée spatiale de $T_m(r, t)$ en $r = a^+$ (voisinage immédiat de la surface à l'extérieur de la sphère). En supposant que la variation spatiale de $T_m(r, t)$ est identique à celle du régime permanent lorsque P_{abs} est constante (équation (8)), exprimer la dérivée spatiale de $T(r, t)$ en $r = a^-$ en fonction de $\delta T(a, t)$ et de a .

(c) En déduire que $\delta T(a, t)$ vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\frac{P_{\text{abs}}(t)}{4\pi\Lambda_m a} = \delta T(a, t) + \tau \frac{d\delta T(a, t)}{dt}, \quad (10)$$

où τ est une constante homogène à un temps dont on donnera l'expression en fonction des données du problème.

3. Calculer τ pour $a = 10$ nm avec les valeurs numériques suivantes : capacité thermique volumique de l'or $C = 2,5 \cdot 10^6$ J.K⁻¹.m⁻³, conductivité thermique du milieu $\Lambda_m = 0,6$ W.K⁻¹.m⁻¹.

4. Dans toute la suite, les fréquences de chauffage Ω sont telles que $\Omega/2\pi \leq 1$ MHz. En déduire que la température de surface $T(a, t)$ de la sphère vérifie, avec une excellente précision, la relation :

$$\delta T(a, t) = T(a, t) - T_0 = \frac{P_{\text{abs}}(t)}{4\pi\Lambda_m a} = \frac{P_0}{4\pi\Lambda_m a} (1 + \cos(\Omega t)).$$

5. Donner l'expression de l'élévation moyenne (moyenne temporelle) $\overline{\delta T}(a)$ de la température de la surface de la sphère. Faire l'application numérique, en utilisant la relation $P_0 = \sigma_{\text{abs}} I_0$, avec $\sigma_{\text{abs}} = 5 \cdot 10^{-12}$ cm² et $I_0 = 75$ kW.cm⁻², ainsi que $\Lambda_m = 0,6$ W.K⁻¹.m⁻¹.

3.2 Température $T_m(r, t)$ du gel autour de la sphère

1. Écrire l'équation de la chaleur dans le gel entourant la sphère, en posant $D_m = \Lambda_m/C_m$. Comment s'appelle la grandeur physique D_m ?

2. Afin de résoudre l'équation précédente, on effectue le changement de variable $u_m(r, t) = rT_m(r, t)$. Déterminer l'équation différentielle vérifiée par $u_m(r, t)$. On trouvera l'expression de l'opérateur Laplacien scalaire dans le formulaire placé en début d'énoncé.

3. Vérifier que cette équation admet comme solution :

$$\tilde{u}_m(r, t) = U \left[1 + \exp\left(-\frac{r-a}{r_{\text{th}}}\right) \cos\left(\Omega t - \frac{r-a}{r_{\text{th}}}\right) \right], \quad (11)$$

où U est une constante et r_{th} est une longueur qui caractérise la profondeur de pénétration de l'onde thermique, dont on donnera l'expression en fonction de D_m et de Ω .

4. Calculer r_{th} à partir des valeurs $\Lambda_m = 0,6$ W.K⁻¹.m⁻¹, $C_m = 4,2 \cdot 10^6$ J.K⁻¹.m⁻³ et $\Omega/2\pi = 700$ kHz. Comparer r_{th} au rayon a de la nanosphère. Conclusion ?

5. Établir l'expression de la température $T_m(r, t)$ dans le gel autour de la sphère en fonction de T_0 , r , Ωt , P_0 , Λ_m , a et r_{th} . On admettra que les solutions de l'équation de la chaleur sont de la forme $T_m(r, t) = T_0 + \tilde{u}_m(r, t)/r$, où $\tilde{u}_m(r, t)$ est donné par l'équation (11).

6. Calculer, en fonction des données du problème, l'élévation moyenne $\overline{\delta T}_m = \langle (T_m(r, t) - T_0) \rangle$ de la température du milieu contenu dans une sphère de rayon $r_{\text{th}} \gg a$ autour de la nanoparticule (moyenne effectuée sur *le temps* puis sur *le volume* de la sphère de rayon r_{th}). L'exprimer en fonction de a , r_{th} , et $\overline{\delta T}(a)$, élévation moyenne de la température de la surface de la sphère.
7. Evaluer numériquement $\overline{\delta T}_m$. Ces nanosphères d'or chauffées ont été proposées comme sondes destinées à observer le mouvement d'assemblages moléculaires en milieu cellulaire vivant. Pensez-vous que l'augmentation de température due au chauffage des sphères puisse nuire à ces expériences, à la lumière de la valeur numérique de $\overline{\delta T}_m$?

Partie D

Détection d'une nanosphère d'or par microscopie photothermique

On considère une nanosphère d'or, immobilisée dans un gel aqueux. Cette nanosphère est assimilée à une particule ponctuelle, sa taille étant très petite devant toutes les autres longueurs considérées dans cette partie. La nanosphère, placée dans un faisceau laser dit "de chauffage", absorbe une puissance $P_{\text{abs}}(t) = P_0 (1 + \cos(\Omega t))$, ce qui induit une augmentation de la température du gel. En régime stationnaire, la température $T(r, t)$ à la distance r de la nanosphère vérifie :

$$\delta T(r, t) = T(r, t) - T_0 = \frac{P_0}{4\pi\Lambda_m r} \left[1 + \exp\left(-\frac{r}{r_{\text{th}}}\right) \cos\left(\Omega t - \frac{r}{r_{\text{th}}}\right) \right], \quad (12)$$

où T_0 est la température initiale du gel, Λ_m la conductivité thermique de l'eau et r_{th} une longueur caractéristique de pénétration de l'onde thermique, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

Cette augmentation de température induit une modification de l'indice optique $\delta n(r)$ du milieu aqueux :

$$\delta n(r, t) = \frac{\partial n}{\partial T} \cdot \delta T(r, t), \quad (13)$$

où $\partial n / \partial T$ est la variation d'indice optique par Kelvin, supposée constante, de l'ordre de 10^{-4} K^{-1} pour l'eau à température ambiante.

Cette variation d'indice, en induisant un déphasage $\delta\Phi(t)$ entre les deux bras d'un interféromètre optique (Fig. 6) permet de détecter la nanosphère. Le but de cette partie du problème est d'évaluer $\delta\Phi(t)$ et de comprendre comment le dispositif expérimental permet de mesurer ce déphasage.

1 Évaluation du déphasage $\delta\Phi(t)$ induit par la variation d'indice δn

Afin d'évaluer le déphasage $\delta\Phi(t)$ induit par le chauffage de la nanosphère, la variation d'indice $\delta n(r, t)$ du gel est séparée en deux termes :

$$\delta n(r, t) = \delta n_{\text{stat}}(r) + \delta n_{\Omega}(r, t).$$

Le premier terme est la partie statique de $\delta n(r, t)$ (c'est-à-dire ne dépendant pas du temps), le second terme la partie dynamique de $\delta n(r, t)$ (terme modulé à la fréquence Ω) :

$$\delta n_{\text{stat}}(r) = \frac{\partial n}{\partial T} \frac{P_0}{4\pi\Lambda_m r} \quad \text{et} \quad \delta n_{\Omega}(r, t) = \frac{\partial n}{\partial T} \frac{P_0}{4\pi\Lambda_m r} \exp\left(-\frac{r}{r_{\text{th}}}\right) \cos\left(\Omega t - \frac{r}{r_{\text{th}}}\right). \quad (14)$$

Pour simplifier le calcul de $\delta\Phi(t)$, on souhaite éliminer la dépendance en r de $\delta n(r, t)$. Pour cela, on suppose que $\delta\Phi(t)$ peut être évalué en considérant plus simplement le déphasage induit par une sphère de rayon r_{th} , à l'intérieur de laquelle la variation d'indice $\overline{\delta n}(t)$ est homogène, définie par :

$$\overline{\delta n}(t) = \overline{\delta n}_{\text{stat}} + \overline{\delta n}_{\Omega}(t) = \frac{\int_0^{r_{\text{th}}} \delta n_{\text{stat}}(r) d^3\mathbf{r}}{\int_0^{r_{\text{th}}} d^3\mathbf{r}} + \frac{\int_0^{r_{\text{th}}} \delta n_{\Omega}(r, t) d^3\mathbf{r}}{\int_0^{r_{\text{th}}} d^3\mathbf{r}}.$$

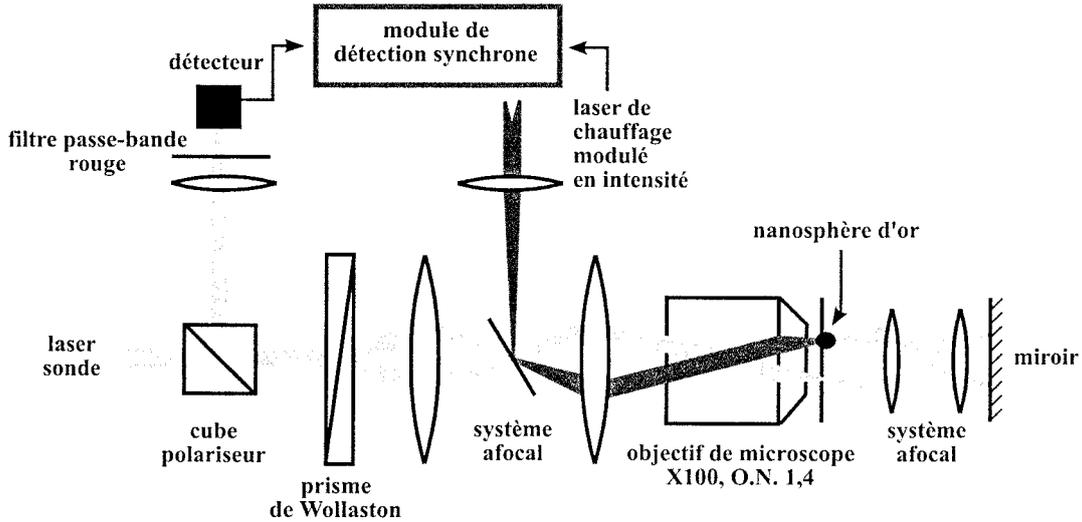


FIG. 6 – Schéma de l'interféromètre optique utilisé pour détecter la nanosphère d'or. Le laser de chauffage (en gris foncé) est modulé en intensité à la pulsation Ω . Le faisceau-sonde (en gris clair) passe à travers un cube polariseur, puis est séparé en deux faisceaux d'intensités égales par un dispositif appelé prisme de Wollaston. Les deux faisceaux passent à travers un système afocal, qui permet de mélanger le faisceau de chauffage à l'un des deux bras de l'interféromètre, puis à travers l'objectif de microscope, et enfin l'échantillon. Un des deux faisceaux passe dans une zone de l'échantillon contenant la nanosphère chauffée, alors que l'autre faisceau passe dans l'échantillon sans rencontrer de nanosphère : il apparaît alors un déphasage entre les deux bras de l'interféromètre. Les deux faisceaux sont réfléchis à travers un système afocal, puis recombinaés par le prisme de Wollaston, après traversée de l'ensemble du système suivant un chemin identique à celui suivi à l'aller. À cause du déphasage entre les deux bras de l'interféromètre, une partie du faisceau est réfléchiée par le cube polariseur. L'intensité associée est mesurée par un photodétecteur, et le déphasage est mesuré à l'aide d'un module de détection synchrone.

De plus, toujours pour faciliter les calculs, on substitue dans le second terme l'intégrale sur la sphère par une intégrale sur tout l'espace, si bien que la variation d'indice dans la sphère est donnée par :

$$\overline{\delta n}(t) = \frac{\int_0^{r_{\text{th}}} \delta n_{\text{stat}}(r) d^3\mathbf{r}}{\int_0^{r_{\text{th}}} d^3\mathbf{r}} + \frac{\int_0^{\infty} \delta n_{\Omega}(r, t) d^3\mathbf{r}}{\int_0^{r_{\text{th}}} d^3\mathbf{r}}.$$

1. Calculer $\overline{\delta n}_{\text{stat}}$ et $\overline{\delta n}_{\Omega}(t)$. On pourra utiliser le formulaire fourni en début d'énoncé.
2. En déduire l'expression de la variation d'indice dans la sphère de rayon r_{th} :

$$\overline{\delta n}(t) = \frac{3}{8} \frac{P_0}{\pi \Lambda_m r_{\text{th}}} \frac{\partial n}{\partial T} (1 + \sin \Omega t).$$

3. Le déphasage $\delta\Phi(t)$ est estimé en considérant dans un premier temps que le faisceau-sonde, de longueur d'onde λ_s et d'extension très grande devant r_{th} , est composé de rayons lumineux qui traversent la sphère (Fig. 7). On suppose que la variation d'indice $\overline{\delta n}(t)$ est trop faible pour modifier la trajectoire de ces rayons lumineux, qui restent donc rectilignes (approximation dite de "réseau de phase mince").

- (a) On considère un rayon lumineux traversant la sphère de rayon r_{th} à la distance ρ d'un axe parallèle au faisceau-sonde et passant par le centre de la sphère (Fig. 7). Déterminer l'expression de la longueur $l(\rho)$ de la partie du rayon lumineux qui se trouve à l'intérieur de la sphère de rayon r_{th} (Fig. 7).
- (b) Donner l'expression du déphasage $\delta\Phi(\rho, t)$ le long de ce rayon lumineux, induit par la traversée de la sphère, en fonction de $l(\rho)$, $\overline{\delta n}(t)$ et λ_s .

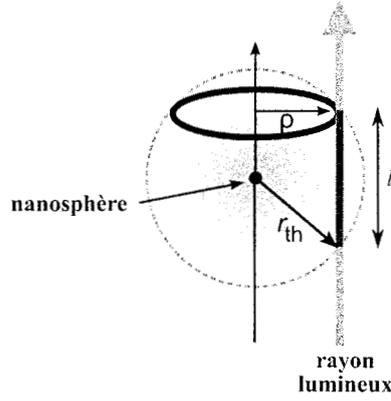


FIG. 7 – Rayon lumineux traversant la sphère de rayon r_{th} : détermination de la longueur l du trajet dans la sphère.

- (c) En déduire que le déphasage $\delta\Phi(t)$ induit sur le faisceau-sonde par la traversée de la sphère est donné par :

$$\delta\Phi(t) = \frac{4\pi}{\lambda_s} \overline{\delta n(t)} \frac{\int_0^{r_{th}} \sqrt{r_{th}^2 - \rho^2} \rho d\rho}{\int_0^{r_{th}} \rho d\rho}. \quad (15)$$

- (d) Montrer que $\delta\Phi(t)$ peut se mettre sous la forme :

$$\delta\Phi(t) = \delta\Phi_0(1 + \sin \Omega t),$$

où $\delta\Phi_0$ ne dépend que de P_0 , λ_s , Λ_m et $\partial n/\partial T$. On pourra utiliser le formulaire en début d'énoncé pour calculer l'intégrale intervenant dans la relation (15).

- (e) Évaluer numériquement $\delta\Phi_0$ pour $P_0 = 300$ nW, $\lambda_s = 633$ nm, $\Lambda_m = 0,6$ W.m⁻¹.K⁻¹ et $\partial n/\partial T = 10^{-4}$ K⁻¹. L'approximation de réseau de phase mince vous semble-t-elle justifiée ?

2 Mesure du déphasage $\delta\Phi(t)$ induit par la nanosphère

On suppose connue l'expression du déphasage $\delta\Phi(t)$ induit sur le faisceau-sonde par la nanosphère, et on désire maintenant décrire la chaîne de mesure de $\delta\Phi(t)$, qui inclut en particulier l'utilisation d'un cube polariseur et d'un prisme de Wollaston (Fig. 8).

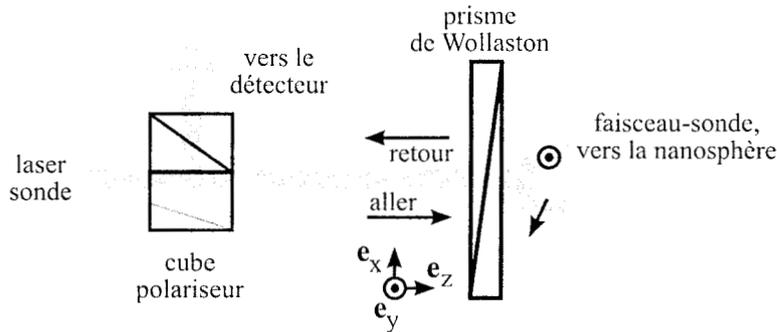


FIG. 8 – Association d'un cube polariseur et d'un prisme de Wollaston. Le faisceau-sonde, polarisé linéairement après traversée du cube, est séparé par le prisme de Wollaston en deux faisceaux d'intensités égales et de polarisations orthogonales. La nanosphère se trouve sur le chemin du faisceau-sonde polarisé suivant e_y . Après traversée de l'échantillon, réflexion et recombinaison par le prisme de Wollaston, une partie du faisceau-sonde est réfléchié par le cube vers le détecteur.

À l'aller, le faisceau-sonde traverse tout d'abord le cube polariseur. À la sortie du cube, il est polarisé linéairement, et le champ électrique associé s'écrit :

$$\mathbf{E} = E \boldsymbol{\epsilon}_i e^{i(\omega t - kz)},$$

où $\boldsymbol{\epsilon}_i$ est un vecteur unitaire représentant la polarisation de la lumière. Lorsque les vecteurs unitaires \mathbf{e}_x et \mathbf{e}_y coïncident avec les axes propres du prisme de Wollaston, $\boldsymbol{\epsilon}_i$ est donné par :

$$\boldsymbol{\epsilon}_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y).$$

Ce choix permet de séparer le faisceau-sonde en deux faisceaux d'intensités égales et de polarisations orthogonales à la sortie du prisme de Wollaston (Fig. 8). Les faisceaux traversent ensuite l'échantillon, sont réfléchis, et reviennent sur le prisme de Wollaston, qui les recombine. Au retour, entre le prisme de Wollaston et le cube, la polarisation $\boldsymbol{\epsilon}_f$ du faisceau-sonde est donnée par :

$$\boldsymbol{\epsilon}_f = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x + e^{2i\delta\Phi(t)}\mathbf{e}_y).$$

Pour un déphasage $\delta\Phi(t)$ non nul, une partie du faisceau-sonde est réfléchié par le cube polariseur.

1. On note I_s l'intensité lumineuse de la partie du faisceau-sonde réfléchié par le cube vers le détecteur.
 - (a) Expliquer succinctement pourquoi $I_s = I_0|\boldsymbol{\epsilon}_f \cdot \boldsymbol{\epsilon}_\perp|^2$, où I_0 est l'intensité du faisceau-sonde avant le cube, et $\boldsymbol{\epsilon}_\perp$ est un vecteur unitaire perpendiculaire au vecteur $\boldsymbol{\epsilon}_i$.
 - (b) Donner une expression de $\boldsymbol{\epsilon}_\perp$ en fonction de \mathbf{e}_x et \mathbf{e}_y .
 - (c) En déduire que $I_s = I_0|\delta\Phi(t)|^2$ à l'ordre le plus bas en $\delta\Phi(t)$.
2. On suppose que $\delta\Phi(t) = \delta\Phi_0(1 + \sin(\Omega t))$, où $\delta\Phi_0$ est une constante, et que la tension $U(t)$ générée par le détecteur est proportionnelle à l'intensité qu'il reçoit. Cette tension est envoyée vers un module de détection synchrone, lui-même relié au dispositif permettant de moduler à la fréquence Ω l'intensité du laser de chauffage.
 - (a) Rappeler succinctement le principe d'un module de détection synchrone.
 - (b) Montrer que le signal issu du module de détection synchrone est proportionnel à $|\delta\Phi_0|^2$.

Annexe A : extrait des programmes de collège (B.O.E.N. spécial n° 6 du 28/08/2008)

LA DEMARCHE D'INVESTIGATION

Dans la continuité de l'école primaire, les programmes du collège privilégient pour les disciplines scientifiques et la technologie une démarche d'investigation. Comme l'indiquent les modalités décrites ci-dessous, cette démarche n'est pas unique. Elle n'est pas non plus exclusive et tous les objets d'étude ne se prêtent pas également à sa mise en œuvre. Une présentation par l'enseignant est parfois nécessaire, mais elle ne doit pas, en général, constituer l'essentiel d'une séance dans le cadre d'une démarche qui privilégie la construction du savoir par l'élève. Il appartient au professeur de déterminer les sujets qui feront l'objet d'un exposé et ceux pour lesquels la mise en œuvre d'une démarche d'investigation est pertinente.

La démarche d'investigation présente des analogies entre son application au domaine des sciences expérimentales et à celui des mathématiques. La spécificité de chacun de ces domaines, liée à leurs objets d'étude respectifs et à leurs méthodes de preuve, conduit cependant à quelques différences dans la réalisation. Une éducation scientifique complète se doit de faire prendre conscience aux élèves à la fois de la proximité de ces démarches (résolution de problèmes, formulation respectivement d'hypothèses explicatives et de conjectures) et des particularités de chacune d'entre elles, notamment en ce qui concerne la validation, par l'expérimentation d'un côté, par la démonstration de l'autre.

Repères pour la mise en œuvre

1. Divers aspects d'une démarche d'investigation

Cette démarche s'appuie sur le questionnement des élèves sur le monde réel (en sciences expérimentales et en technologie) et sur la résolution de problèmes (en mathématiques). Les investigations réalisées avec l'aide du professeur, l'élaboration de réponses et la recherche d'explications ou de justifications débouchent sur l'acquisition de connaissances, de compétences méthodologiques et sur la mise au point de savoir-faire techniques.

Dans le domaine des sciences expérimentales et de la technologie, chaque fois qu'elles sont possibles, matériellement et déontologiquement, l'observation, l'expérimentation ou l'action directe par les élèves sur le réel doivent être privilégiées.

Une séance d'investigation doit être conclue par des activités de synthèse et de structuration organisées par l'enseignant, à partir des travaux effectués par la classe. Celles-ci portent non seulement sur les quelques notions, définitions, résultats et outils de base mis en évidence, que les élèves doivent connaître et peuvent désormais utiliser, mais elles sont aussi l'occasion de dégager et d'explicitier les méthodes que nécessite leur mise en œuvre.

2. Canevas d'une séquence d'investigation

Ce canevas n'a pas la prétention de définir « la » méthode d'enseignement, ni celle de figer de façon exhaustive un déroulement imposé. Une séquence est constituée en général de plusieurs séances relatives à un même sujet d'étude.

Par commodité de présentation, sept moments essentiels ont été identifiés. L'ordre dans lequel ils se succèdent ne constitue pas une trame à adopter de manière linéaire. En fonction des sujets, un aller et retour entre ces moments est tout à fait souhaitable, et le temps consacré à chacun doit être adapté au projet pédagogique de l'enseignant.

Les modes de gestion des regroupements d'élèves, du binôme au groupe-classe selon les activités et les objectifs visés, favorisent l'expression sous toutes ses formes et permettent un accès progressif à l'autonomie.

La spécificité de chaque discipline conduit à penser différemment, dans une démarche d'investigation, le rôle de l'expérience et le choix du problème à résoudre. Le canevas proposé doit donc être aménagé pour chaque discipline

Le choix d'une situation - problème

- analyser les savoirs visés et déterminer les objectifs à atteindre ;
- repérer les acquis initiaux des élèves ;
- identifier les conceptions ou les représentations des élèves, ainsi que les difficultés persistantes (analyse d'obstacles cognitifs et d'erreurs) ;
- élaborer un scénario d'enseignement en fonction de l'analyse de ces différents éléments.

L'appropriation du problème par les élèves :

Les élèves proposent des éléments de solution qui permettent de travailler sur leurs conceptions initiales, notamment par confrontation de leurs éventuelles divergences pour favoriser l'appropriation par la classe du problème à résoudre.

L'enseignant guide le travail des élèves et, éventuellement, l'aide à reformuler les questions pour s'assurer de leur sens, à les recentrer sur le problème à résoudre qui doit être compris par tous. Ce guidage ne doit pas amener à occulter ces conceptions initiales mais au contraire à faire naître le questionnement.

La formulation de conjectures, d'hypothèses explicatives, de protocoles possibles :

- formulation orale ou écrite de conjectures ou d'hypothèses par les élèves (ou les groupes) ;
- élaboration éventuelle d'expériences, destinées à tester ces hypothèses ou conjectures ;
- communication à la classe des conjectures ou des hypothèses et des éventuels protocoles expérimentaux proposés.

L'investigation ou la résolution du problème conduite par les élèves :

- moments de débat interne au groupe d'élèves ;
- contrôle de l'isolement des paramètres et de leur variation, description et réalisation de l'expérience (schémas, description écrite) dans le cas des sciences expérimentales, réalisation en technologie ;
- description et exploitation des méthodes et des résultats ; recherche d'éléments de justification et de preuve, confrontation avec les conjectures et les hypothèses formulées précédemment.

L'échange argumenté autour des propositions élaborées :

- communication au sein de la classe des solutions élaborées, des réponses apportées, des résultats obtenus, des interrogations qui demeurent ;
- confrontation des propositions, débat autour de leur validité, recherche d'arguments ; en mathématiques, cet échange peut se terminer par le constat qu'il existe plusieurs voies pour parvenir au résultat attendu et par l'élaboration collective de preuves.

L'acquisition et la structuration des connaissances :

- mise en évidence, avec l'aide de l'enseignant, de nouveaux éléments de savoir (notion, technique, méthode) utilisés au cours de la résolution,
- confrontation avec le savoir établi (comme autre forme de recours à la recherche documentaire, recours au manuel), en respectant des niveaux de formulation accessibles aux élèves, donc inspirés des productions auxquelles les groupes sont parvenus ;
- recherche des causes d'un éventuel désaccord, analyse critique des expériences faites et proposition d'expériences complémentaires,
- reformulation écrite par les élèves, avec l'aide du professeur, des connaissances nouvelles acquises en fin de séquence.

La mobilisation des connaissances :

- exercices permettant d'automatiser certaines procédures, de maîtriser les formes d'expression liées aux connaissances travaillées : formes langagières ou symboliques, représentations graphiques... (entraînement), liens ;
- nouveaux problèmes permettant la mise en œuvre des connaissances acquises dans de nouveaux contextes (réinvestissement) ;
- évaluation des connaissances et des compétences méthodologiques

Annexe B : extrait du programme de la classe de quatrième (B.O.E.N. spécial n°6 du 28/08/2008)

C. La lumière : couleurs, images, vitesse

C1 - Lumières colorées et couleur des objets

Cette partie prolonge le programme de cinquième par la notion de couleur. Le monde qui entoure l'élève est un monde coloré. Cette rubrique, qui constitue une première approche de la couleur abordée également en arts graphiques, est un terrain favorable pour une importante activité d'expérimentation raisonnée.

Connaissances	Capacités	Commentaires
LUMIERES COLORÉES ET COULEUR DES OBJETS : comment obtenir des lumières colorées?		
La lumière blanche est composée de lumières colorées.	Suivre un protocole pour obtenir un spectre continu par décomposition de la lumière blanche en utilisant un prisme ou un réseau.	
Éclairé en lumière blanche, un filtre permet d'obtenir une lumière colorée par absorption d'une partie du spectre visible.	Extraire des informations d'un fait observé.	
<i>Des lumières de couleurs bleue, rouge et verte permettent de reconstituer des lumières colorées et la lumière blanche par synthèse additive.</i>	<i>Suivre un protocole. Faire des essais avec différents filtres pour obtenir des lumières colorées par superposition de lumières colorées.</i>	La synthèse soustractive est hors programme.
La couleur perçue lorsqu'on observe un objet dépend de l'objet lui-même et de la lumière qui l'éclaire.	Faire des essais pour montrer qualitativement le phénomène. Présenter à l'écrit ou à l'oral une observation.	On ne demandera pas à l'élève de prévoir la couleur perçue par un observateur.
En absorbant la lumière, la matière reçoit de l'énergie. Elle s'échauffe et transfère une partie de l'énergie reçue à l'extérieur sous forme de chaleur.	Extraire d'un document (papier ou numérique) les informations relatives aux transferts énergétiques	Thème de convergence : énergie

C2 - Que se passe-t-il quand la lumière traverse une lentille ?

Dans le prolongement de la problématique introduite en classe de 5^{ème} « comment éclairer et voir un objet ? » et « comment se propage la lumière ? », cette rubrique propose une première analyse de la formation des images.

Connaissances	Capacités	Commentaires
LENTILLES, FOYERS ET IMAGES : comment obtient-on une image à l'aide d'une lentille convergente ?		
Dans certaines positions de l'objet par rapport à la lentille, une lentille convergente permet d'obtenir une image sur un écran.	Obtenir avec une lentille convergente l'image d'un objet sur un écran.	Les seules images étudiées sont des images réelles. Les expressions image réelle et image virtuelle ne sont pas introduites. La construction géométrique d'image est hors programme.
Il existe deux types de lentilles, convergente et divergente.	Extraire d'un document les informations montrant les applications au quotidien des lentilles. Observer, extraire les informations d'un fait observé pour distinguer les deux types de lentilles.	
Une lentille convergente concentre pour une source éloignée l'énergie lumineuse en son foyer.	Mettre en œuvre un protocole pour trouver expérimentalement le foyer d'une lentille convergente.	La notion de foyer principal objet est hors programme. L'expression foyer principal image ne sera pas utilisée. Les constructions de rayons lumineux sont hors programme. Thème de convergence : énergie
La vision résulte de la formation d'une image sur la rétine, interprétée par le cerveau. Les verres correcteurs et les lentilles de contact correctrices sont des lentilles convergentes ou divergentes.	Présenter les éléments de l'œil sous une forme appropriée : modèle élémentaire. <i>Pratiquer une démarche expérimentale pour expliquer les défauts de l'œil et leur correction (myopie, hypermétropie).</i>	<i>Les seuls défauts de l'œil illustrés expérimentalement sont la myopie et l'hypermétropie.</i>

C3 - Vitesse de la lumière

Les élèves ont vu en cinquième que la lumière se propage en ligne droite. L'étude de la vitesse de la lumière est l'occasion d'aborder un autre exemple de relation de proportionnalité.

Connaissances	Capacités	Commentaires
<i>Dans quels milieux et à quelle vitesse se propage la lumière ?</i>		
La lumière peut se propager dans le vide et dans des milieux transparents comme l'air, l'eau et le verre. Vitesse de la lumière dans le vide (3×10^8 m/s ou 300 000 km/s).	<i>Rechercher, extraire et organiser l'information utile relative à la vitesse de la lumière.</i> Traduire par une relation mathématique la relation entre distance, vitesse et durée. Calculer, utiliser une formule.	En ce qui concerne la vitesse de la lumière, l'enseignant se limitera à des calculs simples non répétitifs. On n'introduira pas le terme « célérité ».

5. Un corrigé de l'épreuve écrite de physique

Partie A

Optique géométrique

1 Considérations générales

- célérité de la lumière : vitesse de propagation d'une onde lumineuse. On note c la vitesse de la lumière dans le vide. C'est une constante physique fondamentale, un invariant relativiste, une vitesse limite, sa valeur est $c = 299792458 \text{ m.s}^{-1}$.
- milieu transparent, homogène et isotrope : un milieu est transparent s'il permet la propagation de la lumière sans atténuation, il est homogène si ses propriétés optiques sont identiques en tout point du milieu, et isotrope si la propagation de la lumière s'effectue de manière identique quelle que soit la direction de propagation.
- indice optique : $n = c/v$, rapport de la célérité de la lumière dans le vide c sur sa célérité dans le milieu v .
- dioptré, réfraction : un dioptré est la surface de séparation entre deux milieux d'indices différents. Lorsqu'une onde lumineuse atteint un dioptré, une partie de l'onde est réfléchiée par le dioptré (réflexion), une autre partie traverse le dioptré (réfraction).
- lentille mince convergente : élément d'optique, en général en verre, dont l'une au moins des faces n'est pas plane, et qui permet de focaliser un faisceau lumineux parallèle. La lentille est dite mince lorsque son épaisseur est petite devant : i) la valeur absolue des rayons de courbure des faces de la lentille ii) la valeur absolue de la différence de ces rayons de courbure.

2 Les lentilles en classe de quatrième au collège

Démarche d'investigation.

- Situations-problèmes :
 - BD Tintin : mettre le feu au bûcher dans "Le Temple du Soleil" ;
 - mélanges de lentilles convergentes et divergentes de focales différentes : les retrouver ;
 - projecteur de diapos (ou autre appareil de projection) en panne : le remplacer par une lentille ;
 - on veut agrandir un objet et en obtenir une image sur un écran.
- Tâches des élèves :
 - lentille face au soleil (par beau temps) ; mettre du papier journal ou un thermomètre au foyer d'une lentille convergente ;
 - mettre une lentille devant une diapo, chercher où mettre lampe et écran
- Connaissances acquises en fin de séance :
 - deux types de lentilles ;
 - lumière concentrée en un point ;
 - image ;
 - une lentille ou un verre de lunette n'agrandit pas forcément.
- Mobilisation ultérieure :
 - Modèle de l'œil ; association de lentilles pour faire un instrument, lunette, microscope, ...

3 Les lentilles minces

1. Construction géométrique de l'image $A'B'$: un rayon lumineux issu du point B et passant par le foyer F sort de la lentille parallèlement à l'axe optique, un rayon venant de $-\infty$, parallèle à l'axe

optique, et passant par le point B sort de la lentille en passant par le foyer F' .

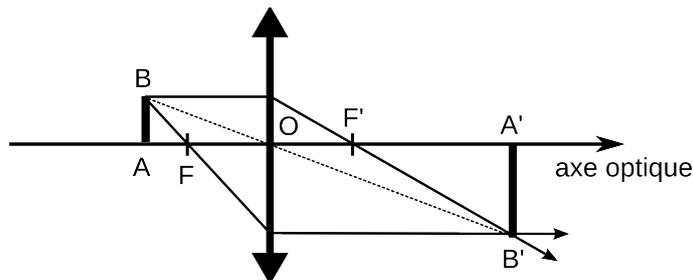


FIGURE 1 – Formation d'une image par une lentille mince.

2. Formule de conjugaison qui lie p , p' et f'

$$\frac{1}{p'} - \frac{1}{p} = \frac{1}{f'}$$

Cas particuliers $p = f = -f'$ implique $1/p' = 0$, donc $p' = \infty$, l'image est rejetée à l'infini (objet au foyer objet de la lentille); $p = 2f = -2f'$ implique $p' = 2f'$, l'objet et l'image sont équidistants de la lentille (seule configuration possible); $p' = f'$ implique $1/p = 0$ donc $p = -\infty$, l'image d'un objet à l'infini est au foyer objet de la lentille.

3. Grandissement $\gamma = \overline{A'B'}/\overline{AB} = p'/p$.
4. La formule de conjugaison implique que $p' = pf'/(p+f')$ et donc $D = pf'/(p+f') - p$. La distance p est donc solution de l'équation du second ordre $p^2 + Dp + Df' = 0$, qui admet des solutions réelles ssi $D(D - 4f') \geq 0$, donc D supérieur à $D_m = 4f'$.
5. Méthode d'autocollimation : on place un miroir plan derrière une lentille, on cherche la position du système lentille-miroir pour laquelle les plans objet et image coïncident, ce qui est réalisé lorsque ces plans sont localisés dans le plan focal objet de la lentille. On mesure alors f' , distance qui sépare la lentille de ces plans.

Méthode de Bessel : on fixe la distance D entre l'objet et un écran ($D \geq 4f'$), et on repère les deux positions de la lentille pour lesquelles on obtient une image nette sur l'écran. On mesure la distance d entre ces deux positions. La focale f' vérifie :

$$f' = \frac{D^2 - d^2}{4D}$$

La méthode de Silbermann est un cas particulier pour lequel $D = 4f'$.

On peut aussi faire l'image sur un écran d'une source lumineuse lointaine (plafonnier) avec la lentille. Dans ce cas on estime que $|p| \gg p'$, et la mesure de la distance entre la lentille et l'écran donne f' .

6. Pour mesurer la distance focale $f' < 0$ d'une lentille divergente, on peut simplement lui accoler une lentille convergente de distance focale f'_c connue, plus petite que $|f'|$, et mesurer la focale f'_{ass} de cet ensemble. La focale f' vérifie alors $1/f' = 1/f'_{ass} - 1/f'_c$.
7. Mesure de la focale d'un objectif de microscope :
- À partir des formules de conjugaison, on montre facilement que :

$$\gamma = \frac{p'}{p} = 1 - \frac{p'}{f'} = 1 + \frac{p'}{f}$$

puisque $f = -f'$. Or $D = p' - p \simeq p'$, puisque $p' \gg p$, et $|D/f| \gg 1$, d'où le résultat. On mesure sur l'écran la distance entre deux traits, ou si possible, la distance séparant les deux traits les plus éloignés de l'image de la mire. On peut calculer γ à partir de cette distance, puisqu'on sait

que deux traits de la mire objet sont séparés de $100 \mu\text{m}$. On mesure ensuite D , et on en déduit f puisque :

$$f \simeq \frac{D}{\gamma}.$$

L'incertitude sur f est liée à celle sur D et γ , de l'ordre de quelques %.

- Les lentilles réelles ont une épaisseur de l'ordre du cm ; dans la méthode de Bessel, d est proche de D , une des images est très grande, l'autre très petite, donc l'incertitude sur f est élevée.

4 Instruments d'optique : association de lentilles

4.1 Généralités

1. Les instruments commerciaux ne peuvent être démontés, ils sont souvent de faible dimension et ne permettent pas une mise en évidence de leur fonctionnement ; les notions d'infini et de caractère virtuel des images sont délicates à mettre en évidence.
2. Les ordres de grandeur ne sont pas respectés : les valeurs de grossissements et de grossissements obtenues ne sont pas réalistes.
3. L'image d'un objet à l'infini est à l'infini.
4. L'objet-source à l'infini ne fatigue pas l'oeil (normal). Non pour le microscope, l'objet-source étant proche de l'instrument et l'image étant à l'infini. Oui pour la lunette.

4.2 Le microscope

1. On modélise souvent un objectif par une lentille simple, bien que ce soit une association de plusieurs lentilles. Un objectif est avant tout conçu pour récupérer le maximum de lumière.
2. f'_1 est de l'ordre de 1 à 50 mm, $f'_2 = 25$ mm est celui d'une loupe.
3. Grossissement du microscope : l'objet AB est vu à l'oeil nu à la distance d_m , donc $\alpha = AB/d_m$. L'image A_1B_1 de AB par la première lentille est en F_2 , foyer objet de la seconde lentille. On a donc $\alpha' = A_1B_1/\Delta$. Sur la figure (2), on voit que $A_1B_1/\Delta = AB/f'_1$, donc

$$G = \frac{\Delta d_m}{f'_1 f'_2}.$$

Pour le microscope précédent, on trouve $G = 530$ avec $f'_1 = 3$ mm et $f'_2 = 25$ mm.

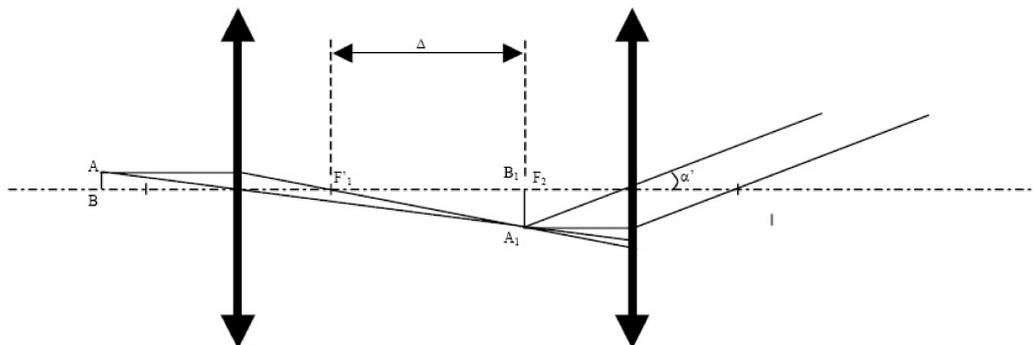


FIGURE 2 – Principe du microscope.

4. Limitations, perfectionnements.

- (a) La diffraction, les aberrations. Grossissement maximal qu'on peut atteindre $\simeq 500$.

- (b) On peut jouer sur la longueur d'onde λ , en la diminuant jusqu'à l'UV. C'est possible mais pas facile : le verre n'étant pas transparent dans l'UV, il faut utiliser des optiques en quartz, très chères. On peut également maximiser n , en mettant l'objet dans un milieu d'indice élevé (jusqu'à $n = 1,5$ typiquement), et maximiser l'angle u , mais $\sin u < 1$. Si on prend $n = 1,5$, $\sin u = 1$ et $\lambda = 300$ nm, on trouve $\delta = 120$ nm, plus grand que $0,1 \mu\text{m}$, mais il est difficile de faire moins.
- (c) La microscopie électronique utilise des électrons pour former des images (dualité onde-corpuscule). La longueur d'onde de De Broglie associée aux électrons peut être beaucoup plus petite que la longueur d'onde optique, il est donc possible de mettre en évidence des détails invisibles en microscopie photonique, de l'ordre de $0,1$ nm. Dans un microscope électronique, l'image n'est pas à l'infini, elle est réelle et enregistrée sur une plaque sensible. Un microscope à effet tunnel est un microscope à champ proche qui utilise un effet quantique, le courant tunnel entre une pointe métallique et un objet conducteur placé très proche de la pointe. L'intensité de ce courant dépendant de la distance entre la pointe et l'objet, on détermine l'aspect de sa surface en balayant la pointe tout en gardant sa distance avec l'objet constante par asservissement de l'intensité du courant tunnel. Un microscope à force atomique est un microscope à sonde locale. L'aspect d'une surface non conductrice est déterminé en mesurant la force exercée par la surface sur un levier de très faibles dimensions (quelques dizaines de μm).

4.3 La lunette astronomique

1. Ordres de grandeur des distances focales : $f'_1 = 50$ cm et $f'_2 = 1$ cm. On cherche à faire une image réelle la plus grande possible dans le plan focal objet de l'oculaire qui joue le rôle de loupe.
2. La taille de l'image intermédiaire est $L = f'_1 \alpha = -f'_2 \alpha'$ (Fig. 3), donc le grossissement est $G = \alpha' / \alpha = -f'_1 / f'_2 = -50$. Le signe indique que l'image est renversée.

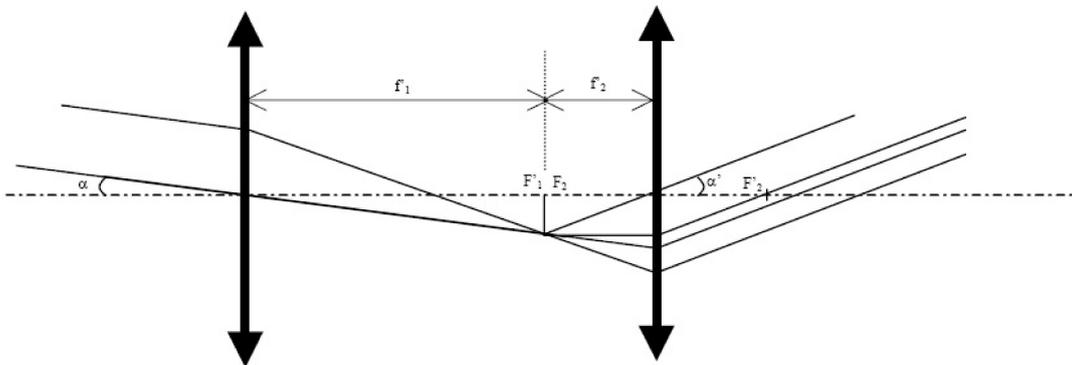


FIGURE 3 – *Lunette astronomique.*

3. Dans la lunette de Galilée, l'image n'est pas renversée (Fig. 4).
4. Dans le télescope, l'objectif est remplacé par un miroir : pas de dispersion chromatique du verre, on sait faire des miroirs plus légers, donc moins de contraintes sur le fût.

4.4 Microscope ou lunette ?

L'araignée est très proche de l'objectif. Son image est donc virtuelle, et très proche de l'objectif. Puisque l'objectif est placé à une distance de l'oculaire grande devant la distance focale de ce dernier, l'image de l'araignée par l'oculaire est une image réelle, très proche de son foyer image F'_2 . Cette image est donc minuscule, et Tintin ne pourrait pas la voir.

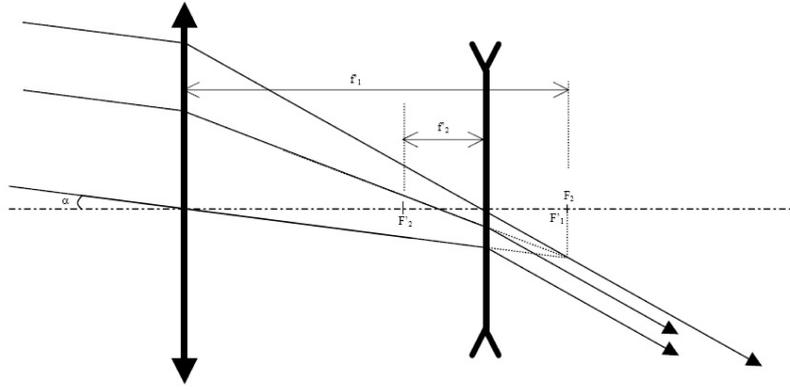


FIGURE 4 – Lunette de Galilée.

4.5 Trajets optiques

1. Temps pour aller de A à B :

$$T = \sum_i T_i = \sum_i \frac{L_i}{v_i} = \sum_i \frac{n_i L_i}{c} = \frac{C}{c},$$

où c est la célérité de la lumière dans le vide, v_i sa célérité dans le milieu i , et T_i le temps mis par la lumière pour traverser le milieu i . T minimal implique C minimal.

2. Réfraction

(a) Dioptre plan

- $n_1 > n_2$ donc $v_1 < v_2$. Le trajet ANB pour lequel le trajet dans le milieu où la vitesse est plus faible est le bon (Fig. 5). Le temps nécessaire pour parcourir ce chemin est plus court que le celui nécessaire pour parcourir le chemin en pointillés.

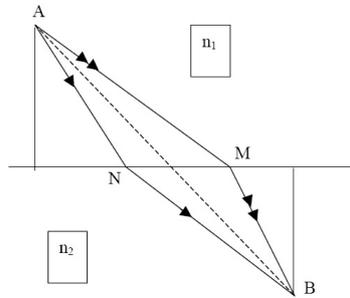


FIGURE 5 – Réfraction.

- On se donne par exemple $n_1 = 1,5$ et $n_2 = 1$. On fixe les abscisses a et b ainsi que h et k (Fig. 6). M est un point courant, qui parcourt une portion de la demi-droite Ox par exemple de $x = a$ à $x = 2b$. On calcule $C = n_1 AM + n_2 BM = n_1 \sqrt{h^2 + (a-x)^2} + n_2 \sqrt{k^2 + (b-x)^2}$. On se donne un pas pour x , par exemple $(b-a)/100$, et on détermine grâce au tableur la position $x = x_m$ pour laquelle C est minimal. On calcule alors :

$$\sin i_1 = \frac{|a - x_m|}{AM} \quad \text{et} \quad \sin i_2 = \frac{|b - x_m|}{BM},$$

puis on vérifie numériquement que $n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$.

- (b) Lentille convergente : un rayon incident parallèle à l'axe optique a un trajet dans le verre plus court. À l'émergence, il est oblique et a un trajet plus long pour arriver au foyer image.

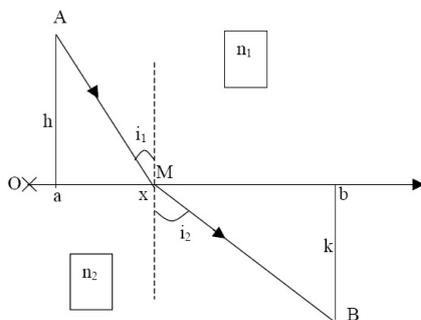


FIGURE 6 – Loi des sinus.

3. Pour la ligne droite, on peut évoquer des arguments de symétrie qui ne sont plus valables pour la réfraction. La lumière explore tous les chemins, mais les contributions des trajets autres que le chemin stationnaire se détruisent.

Partie B

Interaction entre une nanosphère d'or et un champ laser

1 Champ électrique appliqué à la nanosphère

1. \mathbf{k} est le vecteur d'onde, ω la pulsation
2. $\omega = 2\pi c/\lambda$, $|k| = \omega n_m/c$.
3. La longueur d'onde λ est très grande devant la taille a de la nanosphère : à un instant t donné, le champ électrique est uniforme dans et au voisinage de la sphère, et peut être assimilé à sa valeur en \mathbf{r}_0 .

2 Polarisation de la nanosphère dans l'approximation dipolaire

1. Le problème est à symétrie cylindrique autour de l'axe Oz : les potentiels électrostatiques ne dépendent pas de l'angle ϕ .
2. Le champ électrique dans la nanosphère vérifie $\mathbf{E} = -\mathbf{grad}V$ (pas de dérivée temporelle de \mathbf{A} , le problème étant statique). En l'absence de charges libres, on sait que $\text{div}\mathbf{E} = 0$, donc $\text{div}\mathbf{grad}V = 0$ et $\Delta V = 0$. Le raisonnement est identique pour le potentiel V_m .
3. Il faut résoudre l'équation :

$$\mathbf{grad}V_m = -E_0\mathbf{e}_z.$$

Puisque la seule composante du gradient est suivant z , on en déduit que le gradient de V_m ne fait intervenir que la dérivée spatiale suivant z , et donc que :

$$\frac{dV_m}{dz} = -E_0, \quad \text{donc} \quad V_m(z) = -E_0 z + \text{constante}.$$

On peut choisir la constante nulle (l'énoncé suggère un choix), et en remarquant que $z = r \cos \theta$ on obtient le résultat de l'énoncé.

4. À partir de l'expression du Laplacien donné par le formulaire, on établit facilement cette relation.
5. Si $f(r) = r^m$, alors $f'(r) = mr^{m-1}$ et $f''(r) = m(m-1)r^{m-2}$. La relation précédente conduit donc à $m^2 + m - 2 = 0$, qui admet comme solutions $m = 1$ ou $m = -2$.

6. À l'intérieur de la sphère, le potentiel ne diverge pas en $r = 0$, donc $B = 0$. À l'extérieur de la sphère, on doit retrouver le potentiel électrostatique $V_m(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta$ lorsque $r \gg a$, ce qui implique $A = -E_0$.

7. Détermination des constantes A_1 et B_2 .

(a) Le potentiel est continu au passage de l'interface or-gel, on doit donc avoir, pour tout angle θ :

$$A_1 a \cos \theta = \left(\frac{B_2}{a^2} - E_0 a \right) \cos \theta, \quad \text{donc} \quad A_1 a = \frac{B_2}{a^2} - E_0 a.$$

(b) La continuité de la composante normale à l'interface du vecteur \mathbf{D} implique la relation :

$$\epsilon \frac{\partial V}{\partial r} \Big|_a = \epsilon_m \frac{\partial V_m}{\partial r} \Big|_a, \quad \text{donc} \quad \epsilon A_1 = \epsilon_m \left(-\frac{2B_2}{a^3} - E_0 \right).$$

(c) ces deux équations algébriques à deux inconnues permettent de déterminer les deux constantes, après quelques calculs :

$$A_1 = -E_0 \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad \text{et} \quad B_2 = E_0 a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}.$$

(d) Dans le cas particulier $\epsilon = \epsilon_m$, on trouve $A_1 = -E_0$ et $B_2 = 0$: on retrouve le potentiel associé à un champ électrique statique uniforme dans un milieu continu de susceptibilité relative ϵ .

8. Il suffit de rassembler les résultats précédents.

9. Le potentiel électrostatique V_m est la somme du potentiel associé au champ statique et d'un potentiel crée par un dipôle placé au centre de la sphère, orienté suivant Oz , de moment :

$$\mathbf{p} = E_0 a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \times 4\pi\epsilon_0\epsilon_m \mathbf{e}_z.$$

En identifiant cette expression avec celle $\mathbf{p} = \epsilon_0\epsilon_m\alpha\mathbf{E}_0$ donnée par l'énoncé, il vient :

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

3 Sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion

1. Les relations $P = \sigma I_0$ indiquent que σ a la dimension d'une puissance divisée par une intensité, donc une surface.
2. σ_{diff} varie comme $(\omega/c)^4$: on retrouve la diffusion Rayleigh de la lumière par une particule dont la taille est petite devant la longueur d'onde.
3. σ_{diff} varie comme $(\omega/c)^4 V^2$, et σ_{ext} varie comme $(\omega/c)V$, donc le rapport des deux grandeurs varie comme $(\omega/c)^3 V$, donc comme $(a/\lambda)^3$. Puisque $a \ll \lambda$, on en déduit que $\sigma_{\text{diff}} \ll \sigma_{\text{ext}}$. On a donc $\sigma_{\text{ext}} \simeq \sigma_{\text{abs}}$, comme l'énoncé nous l'indique.
4. La section efficace d'extinction est donnée par :

$$\sigma_{\text{ext}} = 4\pi a^3 k \text{Im} \left[\frac{\epsilon_1 + i\epsilon_2 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + i\epsilon_2 + 2\epsilon_m} \right].$$

En notant que $k = \sqrt{\epsilon_m}\omega/c$ et $4\pi a^3 = 3V$, où V est le volume de la nanosphère, on trouve :

$$\sigma_{\text{ext}} = 9V \epsilon_m^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \simeq \sigma_{\text{abs}}.$$

4 Indice optique de l'or

1. ϵ_1 est négatif.
2. Au dénominateur de σ_{abs} on trouve le terme $(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2$, toujours positif et qui peut s'annuler lorsque $\epsilon_1 + 2\epsilon_m = 0$. C'est donc au voisinage de $\epsilon_1^p = -2\epsilon_m = -2 \times 1,33^2 = -3,54$ que σ_{abs} sera maximale.
3. Sur le graphe ϵ_1 en fonction de λ , pour $\epsilon_1^p = -3,54$ on peut lire $\lambda = 520$ nm. La longueur d'onde 532 nm est bien choisie. En fait, c'est la longueur d'onde la plus proche de 520nm accessible via un laser bon marché (YAG doublé)
4. Ajustements :
 - (a) Le deuxième terme correspond à l'excitation des électrons de conduction (non liés) de l'or, il s'obtient en considérant un modèle d'électron soumis à un champ oscillant et à un amortissement. Le troisième terme correspond à l'excitation des électrons de la première bande de valence, il s'obtient en considérant un modèle d'électron élastiquement lié avec un terme d'amortissement.
 - (b) Il faudrait prendre en compte tous les électrons de valence, en particulier ceux qui sont plus fortement liés au noyau, en ajoutant des termes supplémentaires à $\epsilon(\omega)$, termes de la forme :

$$\sum_i \frac{\tilde{\omega}_{i,p}^2}{(\omega_{0,i}^2 - \omega^2) - i\omega\gamma_i}.$$

5. La résonance plasmon peut s'interpréter comme une excitation collective des électrons de conduction se déplaçant, à la fréquence d'excitation, par rapport au réseau d'ions positifs fixes. Au voisinage de la résonance, on observe un ralentissement de la dynamique de relaxation de cette oscillation. Ce type de résonance est observée dans les métaux.

Partie C

Profil de température autour d'une nanosphère d'or chauffée

1 Équation de la chaleur

1. Équation de la chaleur dans le milieu.

- (a) La quantité de chaleur δQ_s sortant par conduction du volume d^3V vérifie :

$$\begin{aligned} \delta Q_s/dt &= (\mathbf{j}(x + \frac{dx}{2}, y, z) - \mathbf{j}(x - \frac{dx}{2}, y, z)) \cdot \mathbf{e}_x dy dz \\ &+ (\mathbf{j}(x, y + \frac{dy}{2}, z) - \mathbf{j}(x, y - \frac{dy}{2}, z)) \cdot \mathbf{e}_y dx dz \\ &+ (\mathbf{j}(x, y, z + \frac{dz}{2}) - \mathbf{j}(x, y, z - \frac{dz}{2})) \cdot \mathbf{e}_z dx dy, \end{aligned}$$

que l'on peut développer à l'ordre 1, en notant $j_x = \mathbf{j} \cdot \mathbf{e}_x$ (idem pour les autres composantes) :

$$\delta Q_s/dt = \left. \frac{\partial j_x}{\partial x} \right|_M dx dy dz + \left. \frac{\partial j_y}{\partial y} \right|_M dx dy dz + \left. \frac{\partial j_z}{\partial z} \right|_M dx dy dz = \text{div} \mathbf{j} d^3V.$$

- (b) La loi de Fourier exprime que, en tout point, \mathbf{j} est proportionnel au gradient de température, et dirigé en sens inverse :

$$\mathbf{j} = -\Lambda_m \text{grad} T_m.$$

(c) On en déduit immédiatement que :

$$\delta Q_s/dt = -\Lambda_m d^3V dt \Delta T_m.$$

(d) La variation d'énergie interne s'écrit, en supposant le milieu incompressible :

$$dU_m = C_m dT d^3V.$$

(e) Le premier principe de la thermodynamique nous indique que le bilan énergétique sur le volume d^3V s'écrit :

$$dU_m = -\delta Q_s,$$

avec un signe "−" car δQ_s est la quantité de chaleur *perdue* par le système. L'équation de la chaleur s'obtient alors facilement.

2. L'évolution de la température dans la nanosphère d'or doit prendre en compte la puissance absorbée. Le bilan énergétique dans un volume V de la sphère s'écrit alors :

$$dU = -\delta Q_s + p_{\text{abs}}(t) d^3V dt,$$

la variation d'énergie interne étant due aux échanges à travers la surface et à la création de chaleur au sein du milieu. On trouve facilement l'équation de la chaleur dans l'or à partir de cette relation.

2 Régime permanent dans le cas d'une puissance constante

1. Le problème étant à symétrie sphérique, la température T ne dépend que de la variable r .
2. En régime permanent, et si la puissance absorbée $p_{\text{abs}} = p_0$ ne dépend pas du temps, les équations de la chaleur s'écrivent :

$$\Delta T_m = 0 \quad \text{et} \quad \Lambda \Delta T + p_0 = 0,$$

soit, avec l'expression du Laplacien donné en début d'énoncé :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2(rT_m)}{\partial r^2} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\Lambda}{r} \frac{\partial^2(rT)}{\partial r^2} + p_0 = 0.$$

3. Avec les changements de variable proposés, il vient :

$$\frac{\partial^2(u_m)}{\partial r^2} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2(u)}{\partial r^2} + \frac{p_0}{\Lambda} r = 0.$$

4. L'équation sur u_m admet comme solutions $u_m(r) = \lambda r + \mu$, où λ et μ sont deux constantes, donc :

$$T_m(r) = \lambda + \frac{\mu}{r}.$$

Avec les conditions aux limites $T_m = T_0$ pour $r \gg a$ et $T_m = T(a)$ pour $r = a$, on trouve $\lambda = T_0$ et $\mu = a(T(a) - T_0)$, ce qui permet de trouver l'expression donnée par l'énoncé.

5. L'équation sur u admet comme solutions :

$$u(r) = -\frac{p_0}{6\Lambda} r^3 + \lambda r + \mu,$$

où λ et μ sont deux constantes, donc :

$$T(r) = -\frac{p_0}{6\Lambda} r^2 + \lambda + \frac{\mu}{r}.$$

L'absence de divergence en $r = 0$ impose $\mu = 0$, et $T(r = a) = T(a)$ impose $\lambda = T(a) + p_0 a^2 / (6\Lambda)$, si bien que :

$$T(r) = T(a) + \frac{p_0}{6\Lambda} (a^2 - r^2).$$

6. Le vecteur \mathbf{j} est continu au passage de l'interface or-gel car le flux de chaleur à travers la surface se conserve localement. On calcule facilement :

$$j_r(a^+) = \Lambda_m \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=a^+} = -\frac{\Lambda_m}{a} (T(a) - T_0) \quad \text{et} \quad j_r(a^-) = \Lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=a^-} = -2a \frac{p_0}{6},$$

soit, en écrivant que ces deux termes sont égaux :

$$T(a) = T_0 + \frac{a^2 p_0}{3\Lambda_m}.$$

7. En notant que $4\pi a^3 p_0/3 = P_0$, on trouve :

$$T(a) = T_0 + \frac{P_0}{4\pi a \Lambda_m}.$$

L'expression de la température dans la sphère en fonction de P_0 est obtenue à partir des résultats précédents :

$$T(r) = T_0 + \frac{P_0}{4\pi a \Lambda_m} \left[1 + \frac{\Lambda_m}{2\Lambda} \left(1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right) \right].$$

8. L'énoncé nous indique que $\Lambda = 320 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, alors que $\Lambda_m = 0,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Il en résulte que $\Lambda_m/\Lambda \ll 1$, et donc que dans l'expression de la température dans la sphère, le second terme du crochet est négligeable devant le premier. On en déduit que dans la sphère :

$$T(r) = T(a),$$

autrement dit la température de la nanosphère d'or est homogène et égale à sa température de surface.

3 Chauffage sinusoïdal de la sphère

3.1 Estimation de la température de surface $T(a, t)$:

1. L'équation de la chaleur établie dans l'or, intégrée sur l'ensemble de la sphère, s'écrit :

$$C \frac{d}{dt} \int_0^a dr 4\pi r^2 T(r, t) = \Lambda \int_0^a dr 4\pi r^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2 r T(r, t)}{\partial r^2} + P_{\text{abs}}(t).$$

Le terme proportionnel à Λ peut s'intégrer par parties, après quelques manipulations on trouve le terme de l'énoncé. On peut également faire directement un bilan sur la sphère, et retrouver ce résultat.

2. Équation différentielle sur $\delta T(a, t)$.

(a) Si la température de la sphère est supposée constante, on peut poser $T(r, t) = T(a, t)$, qui sort donc de l'intégrale, qui devient très simple à calculer ($a^3/3$). Puisque T_0 est une constante, la dérivée temporelle de $\delta T(a, t)$ est égale à la dérivée temporelle de $T(a, t)$, d'où le résultat.

(b) La continuité du flux de chaleur à travers la surface de la sphère implique :

$$j_r(a^-) = \Lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=a^-} = \Lambda_m \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=a^+} = -\frac{\Lambda_m}{a} (T(a) - T_0),$$

en suivant l'énoncé. On détermine ainsi la dérivée demandée.

(c) Le terme proportionnel à Λ dans l'équation bilan vaut donc $4\pi a \Lambda_m \delta T(a, t)$. Finalement, il vient :

$$\frac{P_{\text{abs}}(t)}{4\pi \Lambda_m a} = \delta T(a, t) + \tau \frac{d}{dt} \delta T(a, t) \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{Ca^2}{3\Lambda_m}.$$

3. On calcule $\tau = 0,14 \text{ ns}$.

4. Le terme $\tau d\delta T(a, t)/dt$ est de l'ordre de $\Omega \tau \delta T(a, t)$. Puisque $\Omega/2\pi$ est inférieur à 1 MHz, le terme $\Omega \tau$ est inférieur à $2\pi 10^6 \times 0,15 10^{-9} \simeq 10^{-3}$, soit $\Omega \tau \ll 1$. On peut donc négliger le second terme de l'équation différentielle, si bien que $\delta T(a, t)$ vérifie la relation de l'énoncé.

5. On trouve :

$$\overline{\delta T(a)} = \frac{P_0}{4\pi \Lambda_m a} \simeq 5 \text{ K}.$$

3.2 Température $T_m(r, t)$ du gel autour de la sphère :

1. Hors de la sphère, l'équation de la chaleur devient :

$$D_m \Delta T(r, t) - \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = 0,$$

où $D_m = \Lambda_m / C_m$. D_m est un coefficient de diffusion, comme en atteste son unité ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), également appelé diffusivité thermique.

2. Le changement de variable $u_m = rT_m$ conduit à l'équation suivante :

$$D_m \frac{\partial^2 u_m(r, t)}{\partial r^2} = \frac{\partial u_m(r, t)}{\partial t}.$$

3. L'énoncé propose de vérifier que la solution suivante est solution de l'équation sur u :

$$u_m(r, t) = U \left[1 + \exp\left(-\frac{r-a}{r_{\text{th}}}\right) \cos\left(\Omega t - \frac{r-a}{r_{\text{th}}}\right) \right].$$

On vérifie facilement que c'est le cas à condition de choisir r_{th} sous la forme :

$$r_{\text{th}} = \sqrt{\frac{2D_m}{\Omega}}.$$

4. La grandeur r_{th} est homogène à une longueur ; elle caractérise la pénétration de l'onde thermique dans le milieu (amortissement exponentiel de l'amplitude de la température). Avec les valeurs données par l'énoncé ($\lambda_m = 0,6 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, $C_m = 4,2 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ et $\Omega / 2\pi = 700 \text{ kHz}$), on calcule $D_m = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $r_{\text{th}} = 250 \text{ nm}$. La longueur de pénétration de l'onde thermique dans le milieu est donc très grande devant le rayon de la nanosphère d'or (10nm).
5. En écrivant que $T_m(a, t) = T(a, t)$ (expression déterminée question 3.1.4.), on trouve :

$$U = \frac{P_0}{4\pi\Lambda_m r},$$

et finalement la température dans le milieu :

$$T_m(r, t) = T_0 + \frac{P_0}{4\pi\Lambda_m r} \left[1 + \exp\left(-\frac{r-a}{r_{\text{th}}}\right) \cos\left(\Omega t - \frac{r-a}{r_{\text{th}}}\right) \right].$$

6. L'élévation de température moyenne dans le milieu contenu dans une sphère de rayon $r_{\text{th}} \gg a$ autour de la nanoparticule s'écrit :

$$\overline{\delta T}_m = \frac{1}{V} \int_0^{r_{\text{th}}} \frac{P_0}{4\pi\Lambda_m r} d^3\mathbf{r},$$

où V est le volume de la sphère, et $d^3\mathbf{r} = 4\pi r^2 dr$, seule la partie indépendante du temps contribuant à la moyenne spatio-temporelle. Il vient :

$$\overline{\delta T}_m = \frac{P_0}{4\pi\Lambda_m} \frac{3}{2r_{\text{th}}} = \frac{3P_0}{8\pi\Lambda_m r_{\text{th}}} = \frac{3a}{2r_{\text{th}}} \overline{\delta T}(a).$$

7. L'élévation de température moyenne dans la sphère est donc égale à l'élévation de la température maximale de sa surface multipliée par le facteur $1,5 a / r_{\text{th}} = 0,06$. Finalement, on a donc $\overline{\delta T}_m \simeq 0,3 \text{ K}$. Ces sphères chauffées peuvent être utilisées comme sonde en milieu cellulaire : dans les conditions de l'énoncé, l'échauffement de la cellule reste modeste, même s'il n'est pas complètement négligeable.

Partie D

Détection d'une nanosphère d'or par microscopie photothermique

1 Évaluation du déphasage $\delta\Phi(t)$ induit par la variation d'indice δn

1. On trouve pour $\overline{\delta n}_{\text{stat}}$ et $\overline{\delta n}_{\Omega}(t)$, en utilisant le formulaire fourni en début d'énoncé :

$$\overline{\delta n}_{\text{stat}} = \frac{3}{2} \frac{\partial n}{\partial T} \frac{P_0}{4\pi\Lambda_m r_{\text{th}}} \quad \text{et} \quad \overline{\delta n}_{\Omega}(t) = \frac{3}{2} \frac{\partial n}{\partial T} \frac{P_0}{4\pi\Lambda_m r_{\text{th}}} \sin(\Omega t).$$

2. En additionnant les deux expressions ci-dessus, on retrouve bien le résultat de l'énoncé.

3. Calcul de $\delta\Phi(t)$ dans l'approximation de "réseau de phase mince".

(a) La longueur l du trajet du rayon lumineux traversant la sphère de rayon r_{th} à la distance ρ de l'axe est $l = 2\sqrt{r_{\text{th}}^2 - \rho^2}$.

(b) Pour le rayon lumineux de longueur l , le déphasage induit par la traversée de la sphère est :

$$\delta\Phi(\rho, t) = 2\pi \frac{l(\rho)}{\lambda_s} \overline{\delta n}(t).$$

(c) L'ensemble des rayons lumineux induisant ce déphasage étant situés sur une couronne de surface $2\pi\rho d\rho$, le déphasage total induit par la sphère est donc :

$$\delta\Phi(t) = \frac{4\pi}{\lambda_s} \overline{\delta n}(t) \frac{\int_0^{r_{\text{th}}} \sqrt{r_{\text{th}}^2 - \rho^2} 2\pi\rho d\rho}{\int_0^{r_{\text{th}}} 2\pi\rho d\rho} = \frac{4\pi}{\lambda_s} \overline{\delta n}(t) \frac{\int_0^{r_{\text{th}}} \sqrt{r_{\text{th}}^2 - \rho^2} \rho d\rho}{\int_0^{r_{\text{th}}} \rho d\rho}.$$

(d) En utilisant la formulaire donné en début d'énoncé pour calculer l'intégrale, on trouve :

$$\delta\Phi(t) = \frac{2}{3} \frac{4\pi}{\lambda_s} \overline{\delta n}(t) r_{\text{th}}.$$

Il suffit alors de remplacer $\overline{\delta n}(t)$ par son expression pour trouver :

$$\delta\Phi(t) = \delta\Phi_0 (1 + \sin \Omega t), \quad \text{avec} \quad \delta\Phi_0 = \frac{P_0}{\lambda_s \Lambda_m} \frac{\partial n}{\partial T}.$$

(e) Pour $P_0 = 300$ nW, $\lambda_s = 633$ nm, $\Lambda_m = 0,6$ W.m⁻¹.K⁻¹ et $\partial n/\partial T = 10^{-4}$ K⁻¹, on trouve $\delta\Phi_0 = 8 \cdot 10^{-5}$ rad. Ce déphasage très faible justifie l'approximation de réseau de phase mince pour ce calcul.

2 Mesure du déphasage $\delta\Phi(t)$ induit par la nanosphère

1. Intensité lumineuse I_s de la partie du faisceau sonde réfléchi par le cube. vers le détecteur vérifie : $I_s = I_0 |\epsilon_f \cdot \epsilon_{\perp}|^2$, où I_0 est l'intensité du faisceau sonde avant le cube, et ϵ_{\perp} est un vecteur unitaire perpendiculaire au vecteur ϵ_i .

(a) Le cube polariseur bloque la composante du champ électrique suivant ϵ_i , et réfléchit la composante du champ électrique suivant ϵ_{\perp} . Cette composante est simplement le produit scalaire du champ électrique avec ϵ_{\perp} . L'intensité étant proportionnelle au carré ($E \cdot E^*$) du champ électrique, on obtient l'expression de l'énoncé.

(b) Le vecteur ϵ_{\perp} doit être unitaire, et perpendiculaire au vecteur ϵ_i . Un choix possible est :

$$\epsilon_{\perp} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y).$$

(c) Le produit scalaire entre ϵ_f et ϵ_\perp donne :

$$\epsilon_f \cdot \epsilon_\perp = \frac{1}{2} \left(1 - e^{2i\delta\Phi(t)} \right),$$

qu'on multiplie par son complexe conjugué. On obtient alors : $I_s = I_0 \sin^2(\delta\Phi(t)) \simeq I_0 |\delta\Phi(t)|^2$, en utilisant la formule trigonométrique $2 \sin^2(\delta\Phi(t)) = 1 - \cos(2(\delta\Phi(t)))$.

2. Détection synchrone

- (a) Un module de détection synchrone multiplie un signal sinusoïdal par une fonction sinusoïdale en accord de phase avec le signal. En moyennant temporellement le signal obtenu, on obtient un signal dont l'amplitude est proportionnelle à celle du signal initial. On maximise le signal en sortie du module en réglant le déphasage entre le signal et la fonction par laquelle on le multiplie.
- (b) Le signal délivré par le détecteur $U(t)$ peut être écrit sous la forme :

$$U(t) = U_0 |\delta\Phi(t)|^2 = U_0 \delta\Phi_0^2 (1 + 2 \sin(\Omega t) + \sin^2(\Omega t)),$$

où U_0 dépend des caractéristiques du détecteur. En multipliant ce signal par $\sin(\Omega t)$, et en moyennant temporellement, on obtient un signal proportionnel à $\delta\Phi_0^2$.

6. RAPPORT RELATIF A LA COMPOSITION DE PHYSIQUE

La composition de physique de la session 2011 comportait quatre parties largement indépendantes. La première partie (partie A) faisait appel à des connaissances d'optique géométrique : à l'étude des lentilles minces succédait celle de deux instruments d'optique, le microscope et la lunette astronomique. Cette partie avait également pour objectif d'évaluer les capacités professionnelles des candidats, en particulier leur aptitude à organiser une séquence d'enseignement reposant sur la démarche d'investigation (partie A.2 *Les lentilles en classe de 4ème au collège*).

Les trois parties suivantes abordaient la détection par microscopie photothermique d'une nanosphère d'or. La partie B traitait de l'interaction entre une nanosphère d'or et un champ laser. Cette partie permettait en particulier de mettre en évidence l'existence d'une longueur d'onde lumineuse pour laquelle l'absorption d'énergie par la nanosphère est maximale (résonance plasmon). La partie C se proposait d'établir le profil de température autour d'une nanosphère chauffée par un faisceau laser, que la puissance du faisceau soit continue ou modulée. Cette partie permettait en particulier de montrer que la profondeur de pénétration, dans le milieu entourant la nanosphère, de l'onde thermique générée par le chauffage est beaucoup plus grande que la taille de la nanosphère. Enfin la partie D abordait le principe de la microscopie photothermique, qui permet de localiser une nanosphère d'or en détectant l'élévation locale de température provoquée par son interaction avec le champ laser.

Commentaires généraux

La lecture des copies conduit le jury à faire quelques remarques d'ordre général, destinées à aider les futurs candidats dans leur préparation au prochain concours. Les candidats sont bien sûr invités à relire les rapports précédents, qui restent d'actualité.

Si la première partie de la composition exigeait essentiellement de bonnes connaissances en optique géométrique, les parties suivantes couvraient des domaines variés de la physique : électrostatique, électromagnétisme, thermodynamique, optique ondulatoire. Même s'il n'était pas indispensable de traiter la composition dans l'ordre de l'énoncé, la grande majorité des candidats a choisi de traiter en priorité la partie A, jugée sans doute moins calculatoire que les parties suivantes. Les meilleurs des candidats ont ensuite abordé la partie B, souvent avec succès, et la partie C, avec parfois moins de réussite. La partie D n'a été que ponctuellement abordée. Rappelons, comme chaque année, qu'il est toujours préférable de s'efforcer de traiter une partie abordée dans sa globalité, plutôt que de tenter d'accumuler des points en répondant aléatoirement à des questions sans liens. Cette dernière stratégie se révèle inefficace, et laisse au correcteur une impression peu favorable.

La partie A, presque toujours abordée, exigeait une grande rigueur dans la rédaction des réponses aux questions posées. Donner des définitions concises, claires et complètes (A.1), structurer une séquence d'enseignement pertinente (A.2), expliciter des savoirs fondamentaux en s'appuyant sur des schémas soignés (A.3 et A.4), mobiliser ses connaissances pour répondre à des questions déroutantes (A.4) sont autant de compétences qu'un professeur en exercice doit posséder. C'était bien l'objectif de cette partie que d'évaluer ces compétences, en supposant bien sûr que les connaissances nécessaires étaient acquises, ce qui n'était pas toujours le cas. Le jury encourage donc les candidats à s'assurer qu'ils maîtrisent les fondamentaux de la physique, et qu'ils sont capables d'en donner un exposé rigoureux, clair et concis.

Dans cette première partie, la partie A.2 occupe une place particulière, puisqu'il s'agissait de proposer une séquence d'enseignement reposant sur la démarche d'investigation. Le jury ne peut que s'interroger sur la motivation à enseigner des candidats qui ont préféré ne pas traiter cette partie. Il ne s'agissait pas dans cette partie de recopier les informations présentes dans les annexes A et B mais bien de proposer au moins une situation-problème susceptible d'être abordée par la démarche d'investigation. Les situations de la vie quotidienne, en classe ou hors de la classe, qui impliquent l'utilisation de lentilles ne manquent pas ; quelques-unes sont indiquées dans le corrigé de la

composition. Une telle séquence d'enseignement doit clairement indiquer les moments au cours desquels l'élève, guidé par le professeur, va pouvoir développer des compétences scientifiques. Le candidat, professeur en exercice, doit également montrer comment il parvient à fixer un cadre de travail favorable au développement de l'autonomie de ses élèves. En fin de séquence, la structuration des connaissances nouvellement acquises, et leur possible mobilisation, ne doivent pas être négligées. Il s'agit d'une étape importante de la démarche d'investigation, qui doit mener simultanément à des conclusions fermes et à des ouvertures fécondes.

Dans les parties suivantes, certes plus calculatoires, de nombreux résultats intermédiaires étaient donnés par l'énoncé. Il est indispensable de parvenir à ces résultats en déroulant un raisonnement détaillé et rigoureux. Les manœuvres de « brouillage » permettant d'obtenir un résultat moyennant des intermédiaires de calcul incertains, voire faux, sont toujours pénalisées et laissent une très mauvaise impression au correcteur. Là encore, soulignons que des lacunes dans la formulation de relations fondamentales de la physique (Loi de Fourier, premier principe de la thermodynamique) sont difficilement acceptables dans un concours du niveau de l'agrégation.

Insistons enfin sur la forme. Si les épreuves exigent une connaissance poussée des concepts de la physique, elles nécessitent également une bonne maîtrise de l'orthographe, de la grammaire et du vocabulaire. Cette maîtrise, associée à une rédaction cohérente et à une présentation soignée, témoigne d'un respect que le correcteur ne peut qu'apprécier. Que penser par exemple de ce candidat qui remplit d'innombrables pages d'une écriture minuscule à l'encre bleu ciel ? Comme ils l'exigent certainement de leurs élèves, les candidats doivent veiller à rédiger des copies de qualité.

En conclusion, le jury a apprécié la qualité des écrits de certains candidats qui ont abordé avec rigueur et détermination une ou plusieurs partie(s) de la composition. Ces copies témoignent d'une culture étendue en physique, d'une aisance aussi bien dans la formulation et la transmission des fondamentaux que dans le déroulement de raisonnements s'appuyant sur l'interprétation de résultats obtenus par le calcul. Le jury encourage les futurs candidats à travailler dans ce sens, en privilégiant la qualité de la réflexion et de la communication.

Quelques remarques spécifiques

Partie A

1. Les définitions proposées par les candidats manquent souvent de clarté et de précision. Citons par exemple : « la réflexion c'est quand un rayon se réfléchit ».

Lorsqu'il s'agit de définir ce qu'est une lentille mince convergente, s'il paraît pertinent de décrire ses caractéristiques, il est regrettable d'oublier de dire l'effet qu'elle produit sur un faisceau de lumière parallèle.

2. Les situations-problèmes tirées de la vie courante ou de bandes dessinées connues du grand public ont été appréciées. L'authenticité et la faisabilité des activités proposées ont été des critères d'évaluation.

3.4. Certains candidats ont cherché un extremum de $D(p)$ sans vérifier qu'il s'agissait d'un maximum. Il était plus simple de chercher à quelle condition l'équation permettant de calculer p (ou p) en fonction de D admet des solutions.

3.5 Les méthodes de détermination des distances focales des lentilles sont mal connues. L'autocollimation est souvent citée sans être clairement expliquée.

3.6. Très rarement traitée.

3.7. Entre N traits, il y a $N-1$ intervalles !

4.1.3. On attendait une définition claire et précise.

4.1.4. Une justification de la réponse était attendue.

4.2.3. Il fallait tracer le rayon passant par F_1 pour établir rapidement (et sans approximation pas toujours pertinente) la formule du grossissement.

4.2.4.c Cette question de culture scientifique a été trop rarement abordée.

4.3. Si le principe de la lunette est connu, la variante « lunette de Galilée » et le télescope le sont moins.

4.5.2. La logique de la question a été assez souvent mal comprise. Il s'agissait d'utiliser le principe de Fermat évoqué à la question précédente pour justifier les réponses demandées et non de les déduire des lois de Descartes.

Partie B

1.2. Comme le précise l'énoncé, λ est la longueur d'onde dans le vide, pas dans le milieu d'indice n . De nombreux candidats ont lu trop vite le sujet et confondu la longueur d'onde dans le vide et celle dans le milieu matériel.

2.1. Cette question a été très rarement traitée correctement. Les justifications à partir des symétries ont souvent été passées sous silence ou très mal utilisées.

2.2. Rappelons que le potentiel électrostatique est un scalaire et non un vecteur, et que dans l'expression « $\overrightarrow{\text{grad}} V$ », la flèche vectorielle est sur l'opérateur « grad ». Ces notations ne sont pas de l'ordre du détail, et ont un vrai sens physique.

2.5. Il ne suffisait pas de vérifier que $m=1$ et $m=-2$ conviennent, il fallait montrer que ce sont les seules solutions.

2.7.b. Seule la composante normale de D est continue.

2.9. Une interprétation physique du résultat était attendue.

3.3. V était bien sûr ici le volume de la nanosphère, l'homogénéité de l'expression demandée permettait de s'en rendre compte. Le barème a pris en compte le fait que cette grandeur n'était pas définie.

4.2. Ne pas confondre la courbe expérimentale, sur laquelle on lit les données, et le modèle théorique, qui n'est pas en accord avec les données pour toutes les longueurs d'onde.

4.3 et 4.4. Ces questions ont été très rarement abordées.

Partie C

1.1. La réponse à cette question n'était souvent pas assez rigoureuse (confusion entre bilan local et bilan global, théorème de Green-Ostrogradski appliqué sans préciser que la surface est fermée, ni ce qu'elle représente par rapport au volume considéré, conventions de signe vagues, etc.). $C_m dT_m$ est, par définition de C_m , une variation d'énergie interne. C'est l'application du premier principe de la thermodynamique qui, dans le cas étudié, permet de l'identifier à un transfert d'énergie thermique. Ceux qui ont suivi les suggestions de l'énoncé en effectuant le bilan sur un parallélogramme (ce qui revenait à 3 bilans unidimensionnels) ont le plus souvent réussi une démonstration rigoureuse.

1.2. On attendait une justification.

2.1. Les considérations de symétrie proposées (comme au B21 d'ailleurs) étaient rarement convaincantes.

2.2 et 2.3. Ces questions pouvaient être traitées rapidement sans développer l'expression du laplacien.

2.6. Une justification physique était attendue.

3. Question correctement traitée quand elle a été abordée.

Partie D

Rarement abordée et jamais dans sa globalité. La notation d^3r comme élément différentiel de volume d'espace n'a pas toujours été comprise.

SESSION 2011

AGRÉGATION
CONCOURS INTERNE
ET CAER

Section : SCIENCES PHYSIQUES
Option : PHYSIQUE ET CHIMIE

COMPOSITION AVEC EXERCICES D'APPLICATION

Durée : 5 heures

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

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

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

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

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

Tournez la page S.V.P.

Chimie dans les îles

Les besoins en matériaux et en nouvelles molécules pour la santé par exemple sont toujours plus grands. On est ainsi amené à exploiter des ressources un peu partout dans le monde. Les territoires insulaires, du fait de leur isolement et parfois de leur éloignement des continents, sont souvent riches de gisements végétaux ou minéraux originaux.

L'exploitation de ces richesses doit être conduite avec un maximum de précautions, les écosystèmes des îles sont fragiles et doivent être protégés.

La chimie a un rôle à jouer en développant des procédés industriels les moins polluants possibles pour exploiter les ressources minérales et végétales, voire pour remplacer ces dernières par des produits synthétiques.

Première partie - Nickel et cobalt de Nouvelle-Calédonie

En 2007, la Nouvelle-Calédonie a produit 110 millions de tonnes de nickel. Elle dispose de gisements constitués de deux types de minerais : les saprolites (appelées garniérites), minerais silicatés dont la teneur en nickel est comprise entre 2,3 et 3 % et les limonites (appelées latérites) contenant 1,34 % de nickel et 0,12 % de cobalt. Ces minerais contiennent aussi du magnésium, du fer, du silicium et bien d'autres éléments chimiques.

Il existe deux grandes voies d'obtention du nickel : le procédé pyrométallurgique et le procédé hydrométallurgique. Nous nous intéresserons plus particulièrement au procédé hydrométallurgique qui permet l'obtention d'oxyde de nickel et de carbonate de cobalt.

Nous étudierons quelques propriétés du nickel et du cobalt et de leurs dérivés.

Données

- Constante d'AVOGADRO : $\mathcal{N} = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
- $\mathcal{F} = e\mathcal{N} = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0,060 \text{ V}$ à $T = 298 \text{ K}$

- Numéros atomiques Z et masses molaires M :

Élément	C	Fe	Co	Ni
Z	6	26	27	28
$M / [\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	12,0	55,8	58,9	58,7

- Masse volumique du nickel : $\rho_{\text{Ni}} = 8,90 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

- Produits de solubilité K_s à 298 K :

Composé	Ni(OH) ₂ (s)	Co(OH) ₂ (s)	Fe(OH) ₃ (s)
$\text{p}K_s$	14,7	14,2	38,6

- Potentiels standard des couples oxydant - réducteur, à 298 K :

Couple	H ⁺ / H ₂ (g)	O ₂ (g) / H ₂ O	Ni ²⁺ / Ni(s)
E° / V	0,00	1,23	-0,25

- Enthalpies molaires standard de formation, $\Delta_f H^\circ$, et entropies molaires standard, S° , à 298 K :

Constituant	O ₂ (g)	CoO(s)	Co ₃ O ₄ (s)
$\Delta_f H^\circ / [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	0	-237,9	-891,0
$S^\circ / [\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}]$	205,2	53,0	102,5

A. Du minerai à l'oxyde de nickel et au carbonate de cobalt par hydro-métallurgie

A.1. Les minerais de limonite et de garniérite sont mélangés avec de l'eau, criblés et broyés pour former une boue, appelée pulpe.

Le minerai mis en pulpe est préchauffé à la vapeur et injecté en continu dans un autoclave avec une solution aqueuse d'acide sulfurique, c'est la lixiviation. La haute température dans l'autoclave (270 °C) permet d'accélérer cette extraction et ainsi de traiter une plus grande quantité de minerai.

A.1.1. En contrepartie, cette haute température exige d'opérer sous haute pression, justifier cette nécessité.

A.1.2. Dans le minerai, le nickel est sous forme d'oxyde de nickel.

Écrire l'équation de la réaction se produisant lors de la lixiviation de NiO(s) par l'acide sulfurique H₂SO₄ en solution aqueuse.

A.2. La pulpe « lixiviée » qui est ainsi obtenue contient des solides (principalement des oxydes de fer et des hydroxydes de fer) et une solution aqueuse où se retrouvent des ions issus de divers métaux dont le nickel et le cobalt mais aussi d'autres métaux non récupérables pour l'exploitation (magnésium, aluminium, chrome, zinc, cuivre...).

Rechercher, à 298 K, dans quel domaine de pH il faut se placer pour que plus de 99 % des ions Fe³⁺ soient précipités sous forme d'hydroxyde de fer(III) sans qu'il y ait formation d'hydroxyde de nickel(II) ou de cobalt(II); on fera les calculs dans le cas où 1,00 L de la solution de lixiviation contient 1,0 × 10⁻² mol d'ions Ni²⁺, 1,0 × 10⁻³ mol d'ions Co²⁺ et 1,0 × 10⁻¹ mol d'ions Fe³⁺.

A.3. Le solide est séparé de la solution liquide appelée « liqueur mère ».

A.3.1. Préciser les deux techniques de séparation qui sont abordées au collège en classe de cinquième.

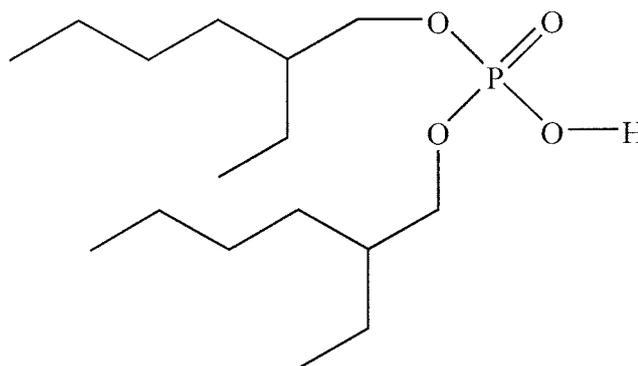
A.3.2. Préciser l'objectif visé par le programme.

A.3.3. Proposer une démarche d'investigation permettant d'atteindre l'objectif visé par le programme.

Préciser la situation déclenchante choisie et les principales étapes de la démarche d'investigation.

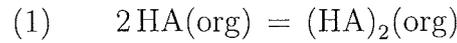
A.4. La liqueur mère est neutralisée par ajout de calcaire et de chaux. Elle contient encore, en plus du nickel et du cobalt, du zinc et du manganèse, ainsi que du magnésium et du calcium. Elle est alors traitée dans une série d'extractions.

La solution utilisée pour l'extraction est constituée d'un hydrocarbure comme solvant contenant de l'acide de di(2-éthylhexyl) phosphorique, représenté ci-dessous et noté HA.



A.4.1. Expliquer pourquoi l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique existe sous forme de dimère dans le solvant organique et représenter la structure du dimère en notant R- le groupe 2-éthylhexyl.

A.4.2. L'équilibre de dimérisation s'écrit

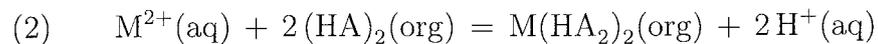


(org) signifie en phase organique.

La constante d'équilibre est $K_D = 1,0 \times 10^4$.

Calculer la fraction de l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique qui est transformé en dimère, lorsque la concentration initiale en HA est $C_O = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A.4.3. Lors de l'extraction d'un cation métallique noté M^{2+} de la solution aqueuse, il se produit la réaction :



(aq) signifie en phase aqueuse et (org) en phase organique.

Pour tester l'efficacité de la séparation entre les ions Co^{2+} et Ni^{2+} , on réalise l'expérience suivante.

- Une solution aqueuse tamponnée à $\text{pH} = 5,0$, de volume $V_a = 10,0 \text{ mL}$, contient les ions Co^{2+} et Ni^{2+} aux concentrations initiales respectives $C_{\text{Co}} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{\text{Ni}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- On l'extrait avec un volume $V_O = 5,0 \text{ mL}$ de la solution organique contenant l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique de concentration $C_O = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- On analyse la phase aqueuse après extraction, on mesure alors des concentrations en ions cobalt et nickel respectives $[\text{Co}^{2+}] = 2,1 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Ni}^{2+}] = 5,3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A.4.3.1. Calculer la fraction des ions Ni^{2+} et celle des ions Co^{2+} extraites par la phase organique.

A.4.3.2. En supposant que l'acide HA non complexé est totalement sous forme de dimère en phase organique, calculer la constante de l'équilibre d'extraction (2), $K_{(2)}^\circ$, dans le cas où le cation est Ni^{2+} .

A.4.4. Les ions sont ensuite extraits de la phase organique par une phase aqueuse d'acide chlorhydrique.

Justifier le passage quantitatif des ions vers la phase aqueuse.

A.5. Après plusieurs cycles d'extractions et des passages sur des résines échangeuses d'ions, on obtient une solution de chlorure de nickel(II) et une solution de chlorure de cobalt(II).

La solution de chlorure de nickel(II) est chauffée à haute température (800°C), on obtient de l'oxyde de nickel(II).

La solution de chlorure de cobalt(II) est traitée par ajout de carbonate de sodium ; il se forme une pulpe de cristaux de carbonate de cobalt(II). Après décantation et filtration, on récupère un gâteau pourpre.

Écrire les équations des réactions qui permettent de modéliser les transformations chimiques décrites.

B. Nickel à l'état solide

Le nickel est fréquemment utilisé pur ou en alliage. Il cristallise selon une structure cubique à faces centrées.

B.1. Représenter la maille conventionnelle du nickel.

B.2. Calculer le paramètre de maille a et le rayon métallique du nickel.

B.3. Le nickel peut former des alliages.

Indiquer la position, dans la maille, des sites interstitiels dans lesquels un atome quelconque pourrait se placer. Distinguer et nommer les deux types de sites.

Exprimer en fonction du rayon métallique du nickel, puis calculer, la taille maximale du rayon d'un atome susceptible de se placer dans chacun de ces sites sans induire de distorsions. Faire l'application numérique.

B.4. L'alliage de fer et de nickel est appelé ferronickel.

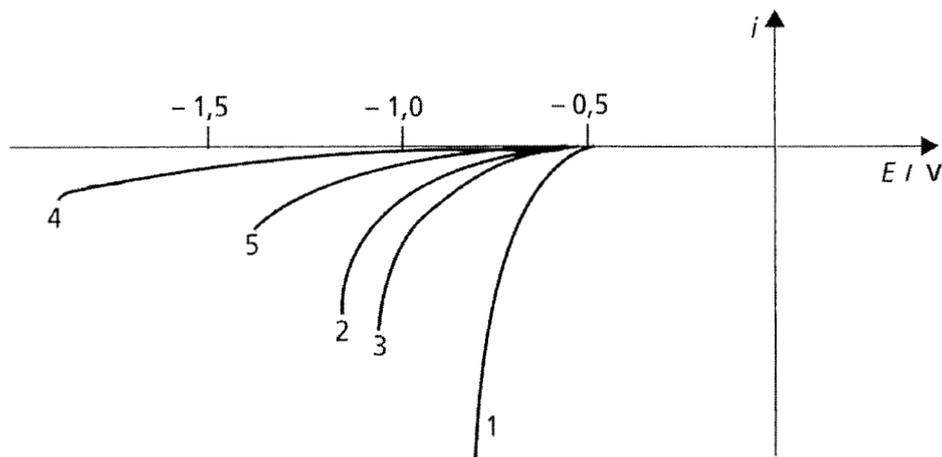
Le rayon métallique du fer est $r_{\text{Fe}} = 124,1 \text{ pm}$.

Indiquer si le ferronickel est un alliage de substitution ou d'insertion, justifier.

C. Dépôt électrolytique de nickel

On réalise le dépôt de nickel à la surface d'une pièce par électrolyse d'une solution de chlorure et de sulfate de nickel(II). Pour éviter le dépôt d'hydroxyde de nickel, la solution est acidifiée.

Afin de déterminer les conditions optimales de dépôt du nickel, on étudie les branches cathodiques des courbes intensité-potentiel pour divers bains, la cathode étant en nickel.



- 1 : pH = 1,2, absence d'ions Ni^{2+}
- 2 : pH = 1,5, absence d'ions Ni^{2+}
- 3 : pH = 1,5, présence d'ions Ni^{2+}
- 4 : pH = 3,5, absence d'ions Ni^{2+}
- 5 : pH = 3,5, présence d'ions Ni^{2+}

- C.1.** Écrire l'équation de la réaction se produisant à la cathode en l'absence d'ions nickel(II). Donner une raison conduisant au déplacement de la courbe vers les potentiels plus bas lorsque le pH augmente.
- C.2.** Expliquer pourquoi, à pH donné et à potentiel fixé, la valeur absolue de l'intensité augmente quand on introduit des ions Ni^{2+} dans la solution.

Tournez la page S.V.P.

- C.3.** On réalise le nickelage pour un potentiel fixé à $E = -0,65 \text{ V}$, à $\text{pH} = 4,5$, d'une solution dont la concentration en Ni^{2+} est $C = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
La densité de courant mesurée est $j = -5,0 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$.
La surtension pour la réduction des ions nickel η_{Ni} est donnée par la relation

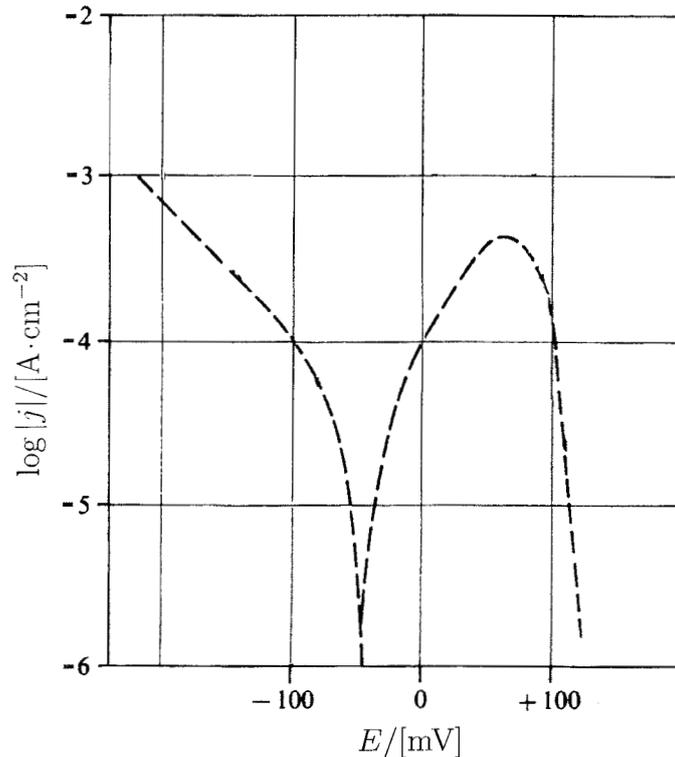
$$\eta_{\text{Ni}} = -0,15 \log |j_{\text{Ni}}| - 0,31$$

avec η_{Ni} en V et j_{Ni} en $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$.

- C.3.1.** Définir et calculer la surtension pour la réduction des ions Ni^{2+} .
C.3.2. Définir et calculer le rendement faradique pour le dépôt de nickel.
C.3.3. Calculer la vitesse de dépôt de nickel en micromètres par minute.
C.4. Lors de l'électrolyse, l'anode peut être en métal inerte, écrire la réaction qui se produit à l'anode.
C.5. L'anode peut aussi être en nickel. Expliquer l'intérêt d'un tel choix.

D. Protection contre la corrosion

Pour certaines pièces des réacteurs nucléaires, pour lesquelles une excellente résistance à la corrosion est nécessaire, on utilise un alliage de nickel, l'inconel 690, contenant 29 % de chrome et 6 % de fer. La figure présentée ci-après donne la courbe de polarisation représentant $\log |j|$ (j : densité de courant) en fonction du potentiel E du métal par rapport à l'électrode standard à hydrogène pour un alliage d'inconel 690 plongeant dans une solution d'acide sulfurique de concentration $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, contenant des ions chlorure (1000 ppm, en masse).



- D.1.** Donner la signification de « ppm ». Proposer un moyen de faire comprendre cette signification à un élève de seconde.
D.2. Écrire l'équation de la réaction électrochimique correspondant à la partie comprise entre -200 et -100 mV de la courbe.
D.3. Indiquer à quelle partie de la courbe correspond l'oxydation du nickel en ions Ni^{2+} .

- D.4.** Quand le potentiel devient supérieur à 70 mV, la densité de courant chute brutalement.
- D.4.1.** Nommer le phénomène qui se produit alors.
- D.4.2.** Indiquer ce qui se passe à la surface du métal.
- D.4.3.** Proposer une expérience de cours à mettre en œuvre devant une classe de première scientifique pour illustrer ce phénomène, dans le cas du fer. Insister sur les précautions à prendre pour assurer la plus grande sécurité.

E. Dosage des ions nickel (II) par l'EDTA

L'acide éthylènediaminetétraacétique ((HOOCCH₂)₂NCH₂CH₂N(CH₂COOH)₂) noté H₄Y est un tétraacide, dont la tétrabase conjuguée [Y⁴⁻] peut former un complexe [NiY]²⁻ avec l'ion Ni²⁺.

On peut ainsi envisager un dosage des ions Ni²⁺ selon le protocole suivant.

- Dans un erlenmeyer de 150 mL, introduire, en respectant l'ordre, afin que les ions Ni²⁺ soient complexés par l'EDTA (introduit en excès) et non par l'indicateur (le noir ériochrome T [NET]),
 - V_{Ni} = 20,0 mL d'une solution de chlorure de nickel(II) de concentration inconnue C_{Ni},
 - V_Y = 30,0 mL de la solution de Na₂H₂Y de concentration C_Y = 1,00 × 10⁻² mol·L⁻¹,
 - 5 mL d'une solution tampon ammoniacal à pH = 10.
- Diluer à 75 mL environ avec de l'eau distillée.
- Ajouter une pastille d'indicateur de noir ériochrome T (NET).
- Effectuer immédiatement le dosage par une solution de chlorure de magnésium de concentration C_{Mg} = 1,00 × 10⁻² mol·L⁻¹.

Données

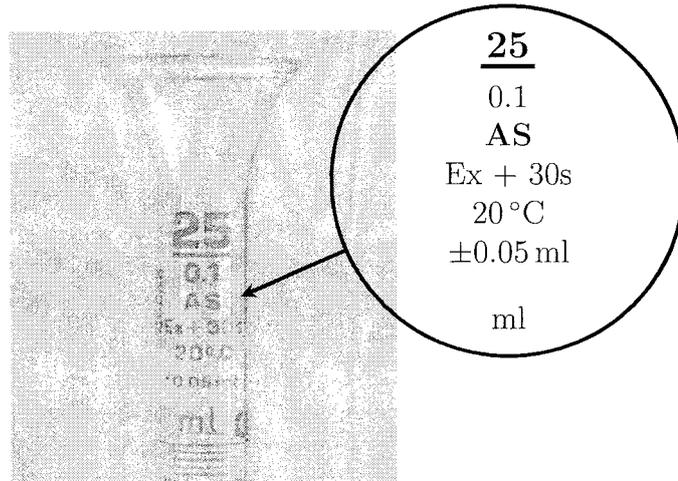
- Le noir ériochrome T (NaH₂Ind) donne un diacide (H₂Ind⁻) dont la dibase conjuguée Ind³⁻ forme un complexe coloré avec les ions magnésium (II) (complexe rouge foncé).
- H₂Ind⁻ : rouge ; HInd²⁻ : bleu ; Ind³⁻ : orange
- Constantes de formation des complexes β :

Complexe	[MgY] ²⁻	[NiY] ²⁻	[MgInd] ⁻
log β	8,7	18,6	7,0

- Constantes d'acidité K_A :
 - H₄Y : pK_{A1} = 2,0 ; pK_{A2} = 2,7 ; pK_{A3} = 6,2 ; pK_{A4} = 10,3
 - H₃Ind : pK_{A1} = 3,9 ; pK_{A2} = 6,4 ; pK_{A3} = 11,5
 - NH₄⁺ : pK_A = 9,2

- E.1.** Tracer le diagramme de prédominance acido-basique des différentes formes acido-basiques de l'EDTA et du noir ériochrome T en fonction du pH.
À pH = 10, indiquer l'espèce prédominante pour l'EDTA et pour le NET.
- E.2.** La formation du complexe [NiY]²⁻ se produit avant le dosage. Écrire l'équation de la réaction correspondante, on fera intervenir l'ion Ni²⁺, la forme prédominante de l'EDTA et les acide et base constitutifs du tampon ammoniacal.
Calculer la constante d'équilibre de la réaction et conclure.
- E.3.** Initialement, l'EDTA est en excès par rapport aux ions Ni²⁺. En déduire l'équation de la réaction de dosage. Calculer sa constante d'équilibre.
- E.4.** Indiquer le changement de couleur observé à l'équivalence et préciser s'il convient de repérer le début ou la fin du virage de l'indicateur pour pouvoir déduire la concentration C_{Ni}.
- E.5.** Le volume de titrant versé à l'équivalence est V_E = 6,0 mL. En déduire C_{Ni}.
- E.6.** Expliquer pourquoi le titrage ne pourrait pas être réalisé en utilisant une solution tampon pH = 5 ou pH = 12.

E.7. Un élève observe les indications inscrites sur sa burette graduée (photographie ci-après).



Indiquer les explications à lui donner pour expliciter clairement ces indications.

E.8. Préciser les consignes à fournir à des élèves lorsqu'ils utilisent une burette graduée. Donner l'intérêt d'utiliser des burettes graduées présentant une bande photophore. Faire éventuellement un schéma montrant la lecture d'un volume donné.

E.9. Un professeur fait réaliser à ses élèves de terminale scientifique le dosage direct d'un volume V_0 d'une solution d'ions magnésium de concentration C_0 par une solution de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ de concentration $C_Y = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'équivalence est repérée par le virage du noir ériochrome T.

Le professeur décide de réaliser un traitement statistique de l'ensemble des résultats du groupe de travaux pratiques. Il demande à chaque binôme de venir donner le volume V_0 prélevé en précisant l'instrument utilisé pour le prélèvement, le type de burette utilisée, le volume relevé à l'équivalence et la valeur calculée pour la concentration en ions magnésium de la solution titrée.

Binôme	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Instrument pour le prélèvement	PJ	PJ	PJ	PJ	PJ	PJ	PJ	EG	PJ
V_0 / mL	10,0	10,0	10,0	10,0	20,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Type de burette	Burette graduée de 25 mL								
V_E / mL	12,1	12,8	11,8	11,6	24,0	12,1	11,9	11,3	12,3
$C_0 \times 10^2 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	1,21	1,28	1,18	1,16	1,20	1,21	1,19	1,13	1,23

Légende • PJ : pipette jaugée à 1 trait • EG : éprouvette graduée
Toute la verrerie rodée est de classe A.

Présenter l'étude que le professeur peut faire réaliser à ses élèves pour obtenir un résultat collectif donnant la concentration C_0 recherchée.

Donner le résultat de cette étude.

On rappelle les coefficients de STUDENT (t_{95} pour l'obtention d'un niveau de confiance de 95 %) en fonction du nombre n de mesures considérées :

n	3	4	5	6	7	8	9	10
t_{95}	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26

La largeur de l'intervalle de confiance à 95 % est proportionnelle au facteur $\frac{t_{95}}{\sqrt{n}}$

F. Équilibre entre deux oxydes de cobalt

Par chauffage du carbonate de cobalt, on obtient le monoxyde de cobalt CoO . Si on porte CoO à haute température, il est converti en Co_3O_4 .

On étudie ici l'équilibre entre les deux oxydes :



- Le dioxygène gazeux $\text{O}_2(g)$ sera considéré comme un gaz parfait.
- Les deux solides $\text{CoO}(s)$, et $\text{Co}_3\text{O}_4(s)$ sont non miscibles.

F.1. On considère que l'enthalpie standard de la réaction (1) est pratiquement indépendante de la température. Montrer qu'alors l'entropie standard de réaction est aussi indépendante de la température.

Exprimer numériquement l'enthalpie libre standard de la réaction (1), $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la température T .

F.2. Exprimer puis calculer la constante d'équilibre $K_{(1)}^\circ$ de la réaction (1), à la température de 1150 K.

En déduire la pression de dioxygène d'équilibre, $P_{\text{éq}}$, correspondant à l'oxydation de $\text{CoO}(s)$ par O_2 , à 1150 K.

F.3. Définir puis calculer la variance du système lorsqu'il y a équilibre entre les deux oxydes de cobalt et le dioxygène ; conclure.

F.4. Un récipient de volume $V_0 = 10,0 \text{ L}$ contient initialement $n_1 = 1,00 \text{ mol}$ de monoxyde de cobalt solide, $\text{CoO}(s)$, et $n_2 = 0,300 \text{ mol}$ de dioxygène gazeux. Le récipient est maintenu à la température de 1150 K.

F.4.1. Indiquer si le monoxyde de cobalt $\text{CoO}(s)$, est oxydé dans les conditions initiales. Justifier.

F.4.2. À la température constante de 1150 K, le récipient subit une compression de volume jusqu'à atteindre un volume final $V_F = 1,00 \text{ L}$. Rechercher le domaine des valeurs du volume du récipient pour lequel l'oxydation du monoxyde de cobalt solide $\text{CoO}(s)$ a lieu.

F.4.3. Indiquer les espèces présentes dans le récipient en fonction du volume V , puis exprimer la pression P dans l'enceinte en fonction de V et enfin tracer l'allure de la courbe donnant P en fonction de V .

G. Catalyse chimique utilisant les ions cobalt(II)

- G.1.** Le programme de la classe de terminale S aborde la catalyse chimique. Quelles expériences de cours le professeur peut-il réaliser et quelles synthèses industrielles peut-il citer, pour illustrer les trois types de catalyse et montrer la sélectivité d'un catalyseur ?
- G.2.** En séance de travaux pratiques, le professeur propose à ses élèves de réaliser l'expérience suivante.

Dans un erlenmeyer propre et sec de 100 mL, placer 20,0 mL d'une solution d'eau oxygénée à 20 volumes et 3,0 g de tartrate de sodium dissous préalablement dans 50,0 mL d'eau distillée.

Placer l'erlenmeyer sur une plaque chauffante, tiédir la solution et la placer sous agitation magnétique.

À l'aide d'une pipette jaugée, verser dans la solution lorsque sa température est de l'ordre de 45 °C, 5,0 mL d'une solution de chlorure de cobalt(II) à 40 g · L⁻¹.

Observer et noter les modifications qui se produisent dans l'erlenmeyer au cours du temps.

Répondre aux questions suivantes.

- 1. Écrire les équations des couples d'oxydo-réduction H_2O_2 / H_2O et $CO_2 / C_4H_4O_6^{2-}$ (ion tartrate).*
- 2. Écrire l'équation de la réaction qui modélise la transformation chimique qui se produit dans le milieu réactionnel.*
- 3. Quelle est la nature du dégagement gazeux qui se produit au cours de la transformation chimique réalisée ?*
- 4. Sachant que les ions cobalt(II) en solution aqueuse ont une couleur rose et que les ions cobalt(III) ont une couleur verte, expliquer les changements de couleur observés au cours de l'expérience réalisée.*
- 5. En quoi l'expérience réalisée permet-elle d'expliquer le principe de fonctionnement d'un catalyseur en catalyse homogène ?*
- 6. Les ions tartrate font penser à un scientifique français célèbre. Quel est le nom de ce scientifique ? À quelle époque a-t-il vécu ? Pour quels travaux est-il mondialement connu ? (Faire une recherche internet)*

Données

- Avant l'ajout de la solution de chlorure de cobalt(II), la solution contenue dans l'erlenmeyer est incolore et aucune transformation chimique n'est observable.
 - Après l'ajout de la solution de chlorure de cobalt(II), une effervescence assez vive se produit dans le milieu réactionnel et la couleur de la solution passe progressivement du rose au vert pour redevenir définitivement rose.
- G.2.1.** Répondre aux questions 1, 2, 3 et 4 posées par le professeur à ses élèves.
- G.2.2.** Rédiger soigneusement la réponse à donner aux élèves pour la question 5 sachant que les potentiels standard ne sont pas au programme de la classe de terminale S.
- G.2.3.** Répondre sommairement à la question 6.
- G.2.4.** L'évolution d'un système chimique peut être modifiée par changement d'un réactif ou par l'utilisation d'un catalyseur. Indiquer comment expliquer à des élèves la différence entre ces deux méthodes.

H. Cinétique de l'isomérisation d'un complexe de cobalt

Les ions Co^{3+} peuvent donner des complexes. On s'intéresse ici aux complexes formés avec l'éthylènediamine ou 1,2-diaminoéthane ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, noté *en*) et les ions chlorure, de formule $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$.

H.1. Écrire la structure électronique des ions Co^{3+} dans l'état fondamental.

H.2. Expliquer pourquoi l'éthylènediamine est un ligand.

H.3. Il existe plusieurs complexes $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$, de géométrie octaédrique ; l'un est *trans*, deux autres sont *cis*. Donner une représentation spatiale du complexe *trans* et d'un complexe *cis* en utilisant le formalisme de CRAM. Donner la relation de stéréo-isomérisation entre eux. Indiquer si ces complexes sont chiraux, justifier brièvement.

H.4. On étudie ici l'isomérisation dans le méthanol d'un complexe *cis*, noté **C**, en complexe *trans*, noté **T**.

La transformation est suivie par mesure de l'absorbance de la solution à la longueur d'onde $\lambda = 539 \text{ nm}$.

Le protocole expérimental est le suivant :

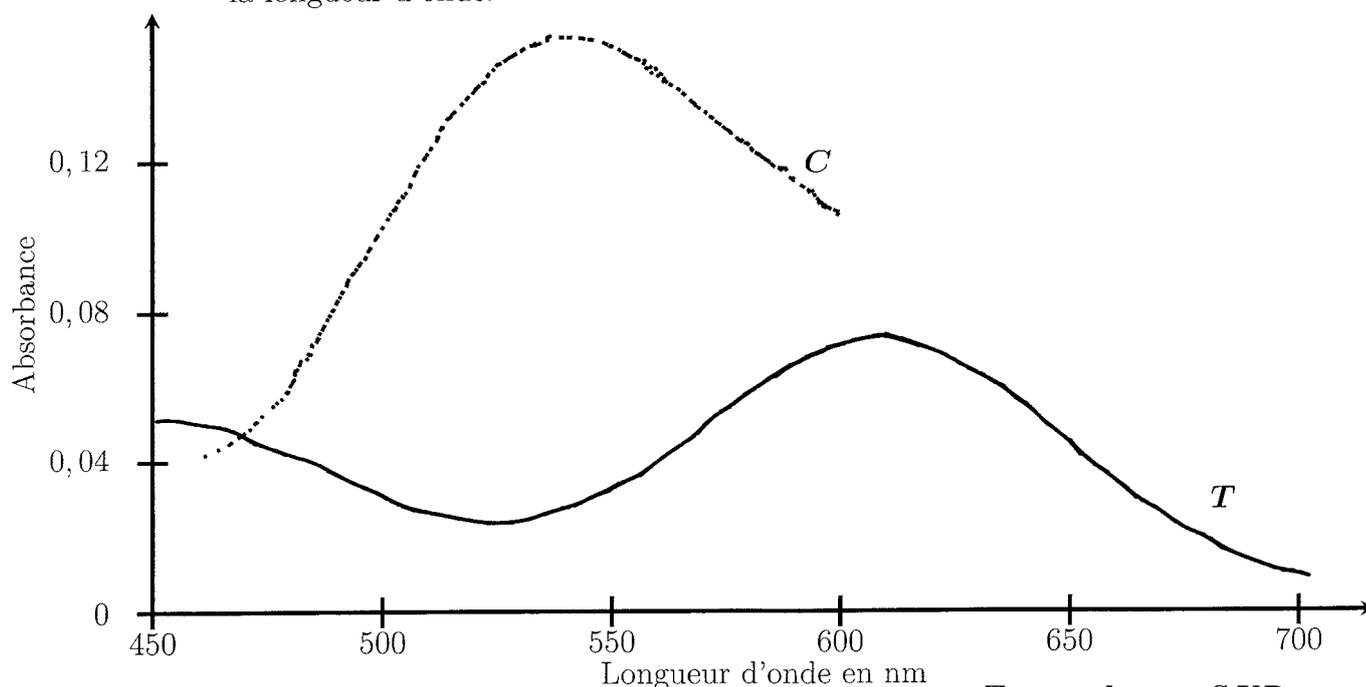
- Dans un erlenmeyer de 200 mL surmonté d'un réfrigérant à air, chauffer 100 mL de méthanol à 40°C grâce à un bain thermostaté.
- Dissoudre 56 mg du solide $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ *cis* et déclencher le chronomètre (la dissolution totale peut prendre quelques minutes).
- Suivre l'évolution de l'absorbance *A* en prélevant des échantillons de la solution.
- Entre la première et la deuxième mesures, prélever environ 20 mL de la solution et la porter au reflux à l'aide d'un montage approprié pendant environ 45 minutes (la solution doit être franchement verte).

Mesurer alors son absorbance à la même longueur d'onde.

Les résultats obtenus sont les suivants :

$t / [\text{min}]$	5	10	20	25	30	38	46	53	60	65	∞
<i>A</i>	0,131	0,127	0,120	0,117	0,113	0,108	0,104	0,100	0,096	0,094	0,024

H.4.1. Au vu des spectres d'absorption, donnés ci-après, des complexes **C** et **T** obtenus pour une même concentration en complexe dans le méthanol, justifier le choix de la longueur d'onde.



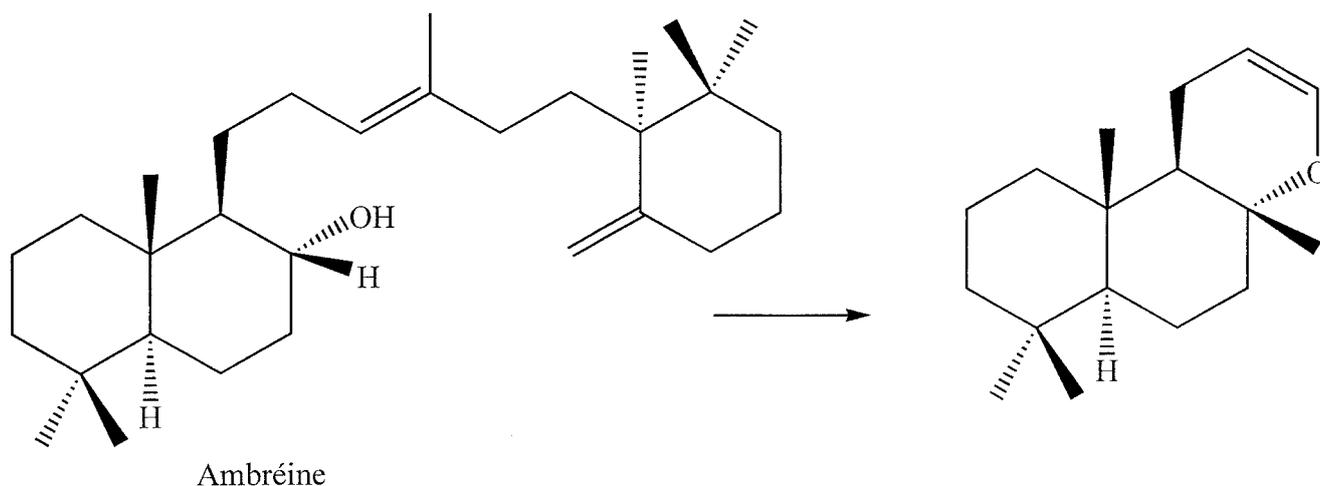
Tournez la page S.V.P.

- H.4.2.** Nommer et exprimer la loi donnant l'absorbance en fonction des concentrations des espèces chimiques, seuls les complexes C et T absorbent à la longueur d'onde de travail.
- H.4.3.** Indiquer les réglages à réaliser avant de commencer les mesures.
- H.4.4.** Expliquer le rôle du chauffage en d .
- H.4.5.** Montrer que les résultats expérimentaux sont en accord avec une transformation totale modélisée par une réaction d'ordre 1 par rapport à C , faire une régression linéaire et donner le coefficient de corrélation. Indiquer la valeur de la constante de vitesse k .
- H.4.6.** En classe de terminale S, spécialité physique-chimie, le professeur fait réaliser à ses élèves un dosage par étalonnage utilisant la spectrophotométrie. Sur un exemple précis, donner clairement les étapes de ce protocole, le travail demandé aux élèves et l'évaluation formative qui leur serait proposée.
(La réponse à cette question devra tenir sur une page au maximum.)

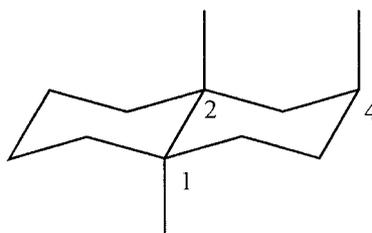
Deuxième partie - Molécules des îles et d'ailleurs...

I. Ambre et autres parfums

La plupart des substances utilisées dans la parfumerie sont des substances naturelles végétales ou, plus rarement, animales. Ainsi l'ambre gris est à l'origine une sécrétion intestinale du cachalot qui est récoltée en mer ou sur les rivages des îles de Sumatra, Madagascar et des côtes du Pacifique. Cette substance, qui se présente sous forme d'un solide gris, est un mélange de plusieurs constituants dont le principal est un terpénoïde, l'ambréine. C'est un précurseur d'éthers polycycliques formés après dégradation oxydante.



Plusieurs substances ont été synthétisées pour remplacer les produits naturels. Elles présentent toutes un squelette de type décaline avec trois atomes ou groupements axiaux en positions relatives 1, 2, 4.



I.1. Une décaline est l'association de deux cycles cyclohexaniques.

I.1.1. Présenter sous la forme de vignettes, à la manière d'une bande dessinée, ce qu'un professeur doit **successivement** dessiner au tableau pour apprendre à des élèves à représenter un cyclohexane, en conformation chaise, en perspective, avec ses atomes d'hydrogène ; accompagner les vignettes d'un commentaire.

I.1.2. On considère le 1-bromo-2-méthylcyclohexane. Représenter, en plaçant le cycle dans le plan de la feuille, tous ses stéréoisomères de configuration ; indiquer les relations de stéréo-isomérisie entre eux.

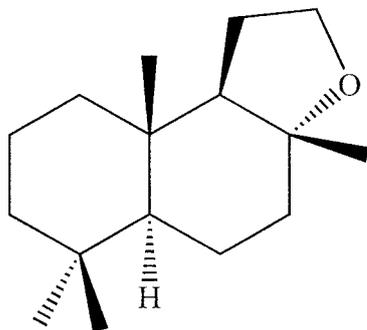
I.1.3. Dessiner en perspective et en représentation de NEWMAN, le (1*R*, 2*R*)- 1-bromo-2-méthylcyclohexane dans sa conformation la plus stable. On donnera le classement, brièvement justifié, des substituants des centres asymétriques selon les règles de CAHN-INGOLD-PRELOG.

I.1.4. Sur l'exemple, du (1*R*, 2*R*)-1-bromo-2-méthylcyclohexane, présenter l'interconversion chaise-chaise comme vous le feriez à des étudiants en première année de classe préparatoire scientifique.

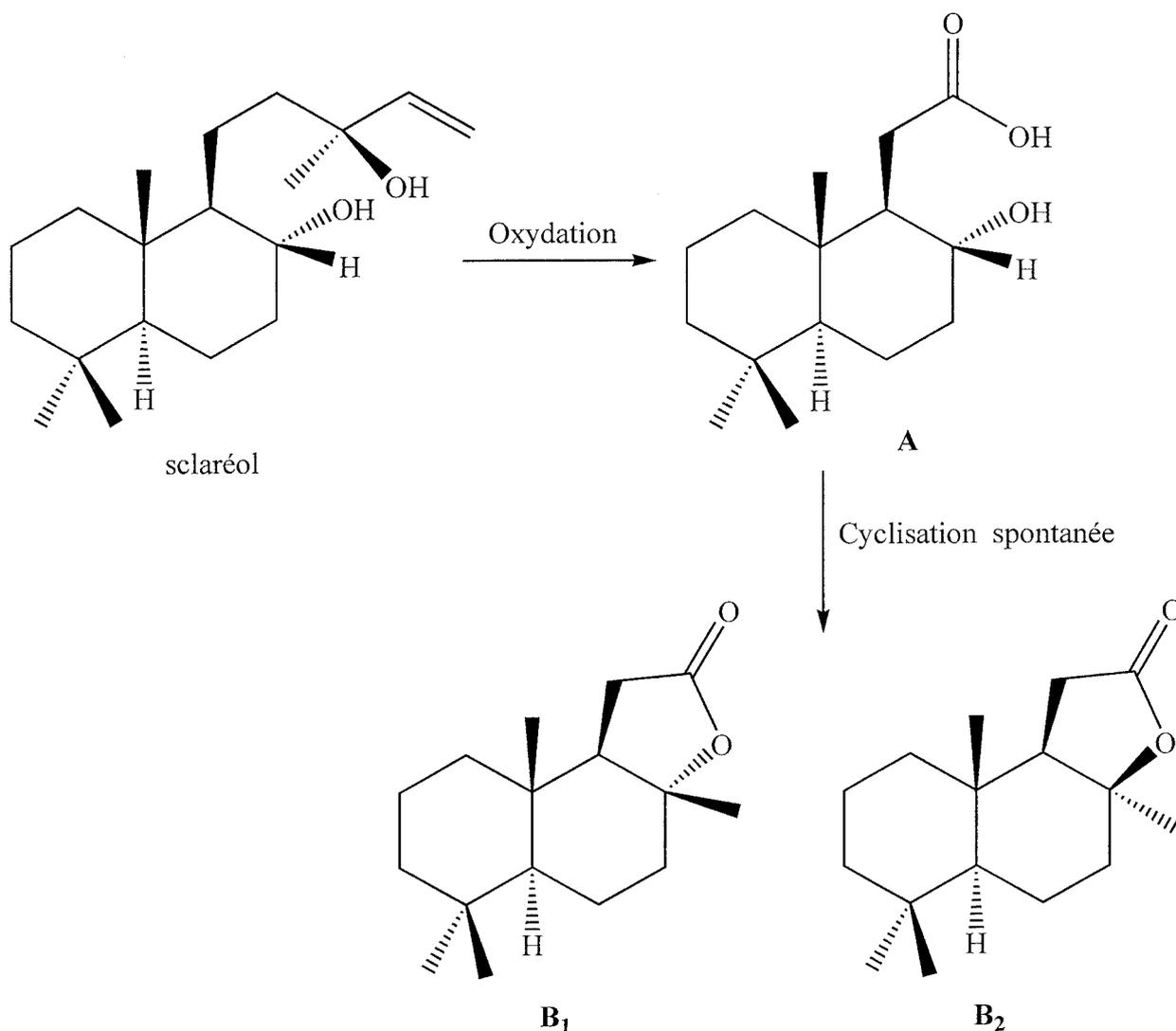
Tournez la page S.V.P.

I.1.5. Dessiner, en représentation de NEWMAN, la décaline avec trois groupes méthyle axiaux en position 1, 2 et 4 (voir schéma ci-dessus).

I.2. Une des molécules produites industriellement à parfum ambré est le 3a,6,6,9a-tétraméthylododcahydronaphto[2,1-b]furane, commercialisé sous le nom d'Ambrox[®], représenté ci-après.



La synthèse présentée ci-après part du sclaréol : la chaîne latérale subit une coupure oxydante pour donner une molécule qui se cyclise spontanément en lactone.

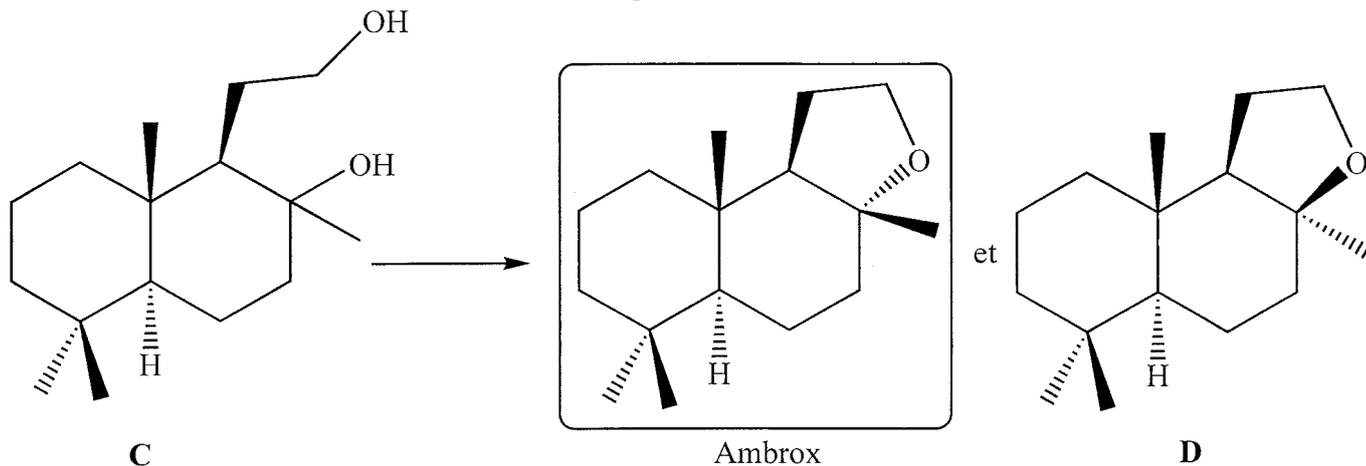


La réaction de cyclisation est une estérification.

I.2.1. Donner le mécanisme d'une estérification entre un acide carboxylique, noté RCOOH, et un alcool **primaire** R'OH, en milieu acide.

I.2.2. Au vu du résultat de l'estérification intramoléculaire en œuvre dans la synthèse étudiée, expliquer pourquoi le mécanisme n'est pas le même. Proposer alors un mécanisme compatible avec le résultat.

I.3. La lactone (stéréo-isomères **B₁** et **B₂**) est réduite en dialcool **C**, une déshydratation intramoléculaire conduit ensuite à un mélange de deux stéréo-isomères, dont l'un est l'ambrox[®].



- I.3.1.** Proposer un réactif et indiquer les conditions permettant la transformation de la lactone en dialcool **C**.
- I.3.2.** Indiquer si on peut envisager une séparation aisée de l'ambrox[®] et de son stéréo-isomère **D**, justifier.
Proposer une méthode de séparation.

J. Parfums à odeur florale

Les huiles essentielles utilisées en parfumerie sont obtenues par hydrodistillation ou entraînement à la vapeur d'eau d'une matière première végétale. Ces huiles essentielles sont généralement constituées d'un mélange de plusieurs composés.

Pour limiter la quantité de matière végétale utilisée, quand cela est possible, on réalise des synthèses des composés présentant un intérêt olfactif.

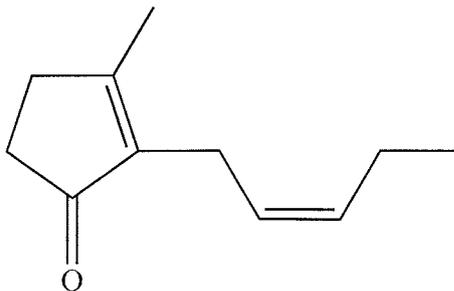
- J.1.** On réalise un entraînement à la vapeur sur de l'herbe fraîchement coupée.
- J.1.1.** Représenter un schéma annoté du dispositif utilisé au laboratoire, pour réaliser un entraînement à la vapeur d'eau. Indiquer comment se présente le distillat obtenu.
- J.1.2.** Dans le cas où une seule substance, liquide à température et pression ordinaires, est entraînée par la vapeur d'eau, expliquer le principe de l'entraînement à la vapeur, on représentera le diagramme d'équilibre liquide - vapeur utile à cette interprétation.
Indiquer à quel moment on peut arrêter l'entraînement à la vapeur.
- J.1.3.** En classe de seconde, en séance de travaux pratiques, un professeur décide de faire réaliser à ses élèves une hydrodistillation de feuilles d'eucalyptus pour extraire l'eucalyptol ou cinéol.
- J.1.3.1.** Situer cette séance dans une progression, à l'intérieur du thème intitulé « la santé », portant sur les médicaments (programme joint en annexe).
Donner et expliquer les objectifs principaux de cette partie du programme de chimie de la classe de seconde.
- J.1.3.2.** Quelle différence y-a-t-il entre un montage d'entraînement à la vapeur et un montage d'hydrodistillation ? (un schéma n'est pas demandé).
- J.1.3.3.** Un élève interpelle le professeur parce qu'il ne comprend pas pourquoi un montage à distillation fractionnée ne pourrait pas être utilisé à la place du montage d'hydrodistillation.
Préciser la réponse que le professeur peut donner à cet élève pour répondre le plus simplement possible à son interrogation.

J.1.3.4. Le professeur a trouvé en pharmacie des suppositoires dont la composition est donnée ci-dessous :

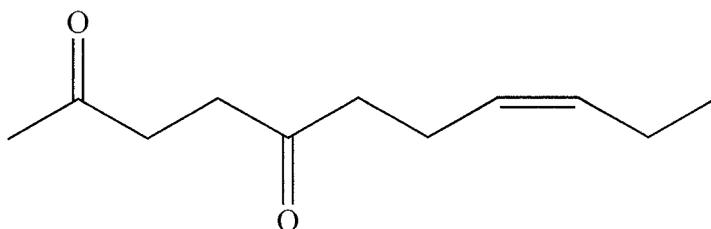
- exapneumine Supp N : un supp x 3 par jour
- Composition par suppositoire
Biclotymol : 40 mg, Eucalyptol ou cinéol : 35 mg, Paracétamol : 100 mg
- PPM : 12.95 DH

Quelle suite le professeur pourrait-il donner à cette séance de travaux pratiques, les élèves disposant alors de l'huile essentielle extraite des feuilles d'eucalyptus ?

J.2. L'huile essentielle obtenue à partir du jasmin est très prisée en parfumerie, elle contient de la *cis*-jasmone représentée ci-après.

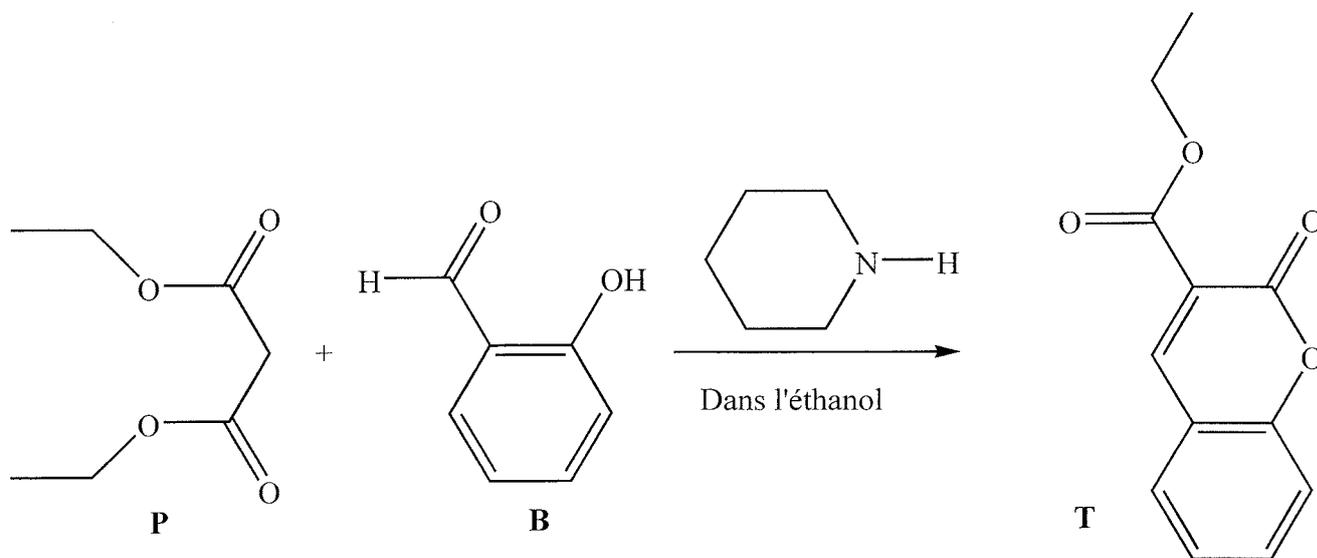


On propose une synthèse de la *cis*-jasmone. On traite la dicétone insaturée ci-dessous par de la soude dans l'éthanol.



Après chauffage, on obtient un mélange de plusieurs produits dont la *cis*-jasmone. Proposer un mécanisme réactionnel pour la réaction.

J.3. La coumarine est une substance à odeur de foin, on étudie la synthèse de la 3-carbéthoxycoumarine (**T**) :



On mélange, dans 15,0 mL d'éthanol absolu, 4,0 g de 2-hydroxybenzaldéhyde (**B**) et 5,6 g de propanedioate de diéthyle (**P**). On ajoute, goutte à goutte, 2 mL de solution éthanolique de

pipéridine (fraction volumique de la pipéridine voisine de 0,15).

On chauffe à reflux pendant 20 minutes, on observe l'apparition d'une coloration jaune.

On ajoute 20 mL d'eau chaude.

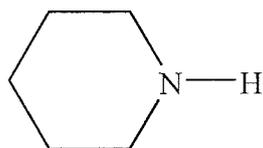
Le mélange, jaune et homogène, est mis à refroidir, sous agitation, dans un bain eau-glace pilée.

Les cristaux de 3-carbéthoxycoumarine apparaissent.

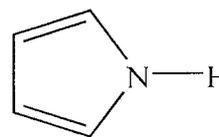
Les données relatives aux risques et à la sécurité des produits utilisés sont les suivantes :

propanedioate de diéthyle	R 36-37-38 - Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau. S 24-25 - Éviter le contact avec la peau et les yeux.
2-hydroxybenzaldéhyde	R 21-22 - Nocif par contact avec la peau et par ingestion. S 24-25 - Éviter le contact avec la peau et les yeux.
Éthanol	R 11 - Facilement inflammable. S 7 - Conserver le récipient bien fermé. S16 - Conserver le récipient fermé, à l'écart de toute flamme et étincelle.
Pipéridine	R 11-20/21/22-35 - Nocif par inhalation, par contact avec la peau, par ingestion. Provoque de graves brûlures. S 3-16-26-29-36/37/39-45 - Conserver à l'écart de toute flamme. En cas de contact avec les yeux, laver abondamment.
3-carbéthoxycoumarine	Nocif par contact et ingestion S 24-25 - Éviter le contact avec la peau et les yeux.

- J.3.1.** Préciser les précautions opératoires à imposer à des élèves pour conduire la manipulation dans de bonnes conditions de sécurité.
- J.3.2.** Indiquer comment justifier aux élèves le rôle et l'intérêt d'un chauffage à reflux.
- J.3.3.** La pipéridine est une base, justifier et comparer sa basicité à celle du pyrrole.



pipéridine



pyrrole

- J.3.4.** Donner le nom trivial du propanedioate de diéthyle. Identifier les atomes d'hydrogène mobiles dans le propanedioate de diéthyle, justifier leur mobilité.
- J.3.5.** La masse de cristaux bruts et secs obtenus est $m = 6,0$ g.

J.3.5.1. Calculer le rendement.

Masses molaires moléculaires M :

Constituant	$M / [g \cdot mol^{-1}]$
propanedioate de diéthyle	160
2-hydroxybenzèncarbaldéhyde	122
3-carbéthoxycoumarine	218

J.3.5.2. Lors d'une transformation chimique, peut-on confondre la valeur du taux d'avancement final et la valeur du rendement ? Justifier clairement la réponse.

J.3.6. Lors d'une attaque d'un nucléophile **N** sur un aldéhyde **A**, indiquer quel type de réaction se produit.

Pour une réaction sous contrôle frontalier, indiquer l'interaction prépondérante

Tournez la page S.V.P.

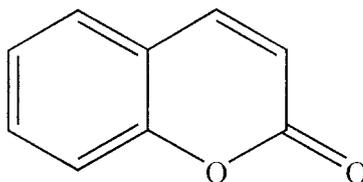
entre les orbitales frontières de **N** et de **A** qu'il faut étudier pour interpréter la réaction.

Préciser sur quel atome de **A** attaque le nucléophile, justifier en donnant une représentation schématique de l'orbitale moléculaire frontière de **A** au niveau du groupe C=O.

J.3.7. Proposer une méthode de purification des cristaux obtenus.

J.3.8. Indiquer la transformation à réaliser pour transformer le groupe -COOEt de **T** en groupe -COOH, on obtient alors **U**. Indiquer la difficulté rencontrée pour réaliser cette transformation.

J.3.9. **U** est chauffée en milieu acide pour donner la coumarine représentée ci-dessous. Indiquer de quel type de réaction il s'agit.



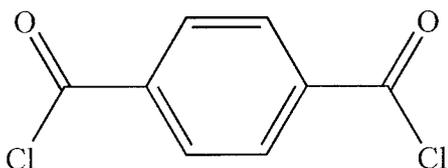
J.3.10. Indiquer comment se distinguent les spectres de résonance magnétique du ^1H de la coumarine et de **T**.

Troisième partie - Des polymères pour voguer d'île en île

Les voiliers sont de plus en plus sophistiqués tant dans leur profil que dans les matériaux utilisés. Ainsi, le poly(para-phénylènetéréphtalamide) ou PPD-T, associé à d'autres matériaux, est utilisé pour le renforcement des coques et pour les voiles. C'est un aramide, c'est-à-dire un polyamide aromatique, commercialisé sous le nom de Kevlar®.

K. La réaction de polymérisation

Le PPD-T est obtenu par la réaction entre le chlorure d'acyle et la diamine représentés ci-dessous.



- K.1. Écrire le mécanisme réactionnel de la réaction entre une monoamine et un monochlorure d'acyle, proposer un composé généralement ajouté au mélange de l'amine et du chlorure d'acyle et indiquer son rôle.
- K.2. Écrire le motif du PPD-T.
- K.3. La réaction en jeu est une polymérisation par étapes, justifier.
- K.4. Définir le degré moyen de polymérisation d'un polymère.
- K.5. Pour une polymérisation par étapes, indiquer comment évolue le degré moyen de polymérisation en fonction de l'avancement de la réaction.
- K.6. Indiquer si le polymère obtenu est linéaire ou ramifié, justifier.
- K.7. Proposer un réactif à ajouter pour obtenir un polymère réticulé, sans pour autant changer notablement la composition chimique.

L. Les propriétés du PPD-T

Le PPD-T présente les propriétés suivantes :

- une bonne résistance à l'allongement,
 - une très haute contrainte à la rupture,
 - un module d'élasticité élevé,
 - une excellente stabilité thermique, y compris à très haute température,
 - isolant électrique.
- L.1. Définir le module d'Young d'un matériau. Indiquer à laquelle des propriétés mentionnées ci-dessus il se réfère.
 - L.2. On compare les températures de transition vitreuse du PPD-T et du polyamide 6,6. Pour l'un, elle est d'environ 360 °C, pour l'autre d'environ 20 °C. Attribuer, tout en justifiant, la bonne température de transition vitreuse à chacun.
 - L.3. Indiquer si, à 25 °C, le PPD-T est amorphe ou fortement cristallin, justifier.
 - L.4. Un inconvénient du PPD-T est qu'il a une forte reprise d'humidité, expliquer ce phénomène.

Annexe
Extraits des programmes de cinquième, seconde
et terminale scientifique

◇ Extraits de la partie A programme de cinquième

A - L'eau dans notre environnement – Mélanges et corps purs

Cette partie propose un ensemble de notions essentiellement fondées sur l'observation et l'expérimentation. Sa finalité est de clarifier les notions de mélanges et de corps purs et de présenter les trois états de la matière et les changements d'état associés. Cette partie s'appuie sur l'étude de l'eau qui permet de travailler sur des sujets en relation avec leur environnement et de développer les

thèmes de convergence : météorologie et climatologie, développement durable, énergie et sécurité.

Cette partie prolonge les acquis de l'école élémentaire, conforte et enrichit le vocabulaire (mélanges homogènes et hétérogènes...) ; elle développe les savoir-faire expérimentaux (manipulation d'une verrerie spécifique).

Connaissances	Capacités	Commentaires
L'EAU DANS NOTRE ENVIRONNEMENT : quel rôle l'eau joue-t-elle dans notre environnement et dans notre alimentation ?		
L'eau est omniprésente dans notre environnement, notamment dans les boissons et des organismes vivants. Test de reconnaissance de l'eau par le sulfate de cuivre anhydre.	Suivre un protocole donné pour mettre en évidence la présence d'eau dans différentes substances. Valider ou invalider l'hypothèse de la présence d'eau.	Pour les expériences avec le sulfate de cuivre anhydre, le port des lunettes est indispensable et l'utilisation de faibles quantités est fortement recommandée. Thème de convergence : météorologie et climatologie
MÉLANGES AQUEUX : comment obtenir de l'eau limpide ?		
Mélanges homogènes et hétérogènes. Décantation. Filtration.	Extraire des informations de l'observation d'un mélange. Réaliser un montage de décantation ou de filtration à partir d'un schéma. Faire le schéma d'un montage de décantation ou de filtration en respectant des conventions.	On peut approfondir le concept d'homogénéité en mettant en évidence son caractère relatif dans la mesure où l'aspect de la matière dépend de l'échelle d'observation. Thème de convergence : développement durable
L'eau peut contenir des gaz dissous. Test de reconnaissance du dioxyde de carbone par l'eau de chaux.	<i>Mettre en œuvre un protocole pour récupérer un gaz par déplacement d'eau.</i> Réaliser le test, le schématiser.	Le professeur précise que le dioxygène est également soluble dans l'eau.
MÉLANGES HOMOGÈNES ET CORPS PURS : un liquide d'aspect homogène est-il pur ? Une eau limpide est-elle une eau pure ?		
Une eau d'apparence homogène peut contenir des substances autres que l'eau. Mélanges et corps purs. Évaporation. <i>Chromatographie.</i>	Extraire les informations utiles de l'étiquette d'une eau minérale ou d'un autre document. Pratiquer une démarche expérimentale. <i>Suivre un protocole pour réaliser une chromatographie.</i> <i>Interpréter un chromatogramme simple.</i>	L'introduction de la molécule comme entité chimique est reportée en classe de quatrième. Ceci n'exclut pas que le professeur, s'il le juge pertinent, utilise dès la classe de cinquième la notion de molécule pour éclairer celle de corps pur. Le concept d'ion n'est abordé qu'en classe de troisième. Thème de convergence : développement durable
La distillation d'une eau minérale permet d'obtenir de l'eau quasi pure.	Présenter la démarche suivie lors d'une distillation, les résultats obtenus.	

◇ Thème du programme de seconde : la santé. Partie : les médicaments.

LA SANTE

Les citoyens doivent acquérir une culture scientifique de façon à procéder à des choix raisonnés en matière de santé. L'objectif de ce thème est de montrer et d'expliquer le rôle des sciences physiques et chimiques dans les domaines du diagnostic médical et des médicaments.

NOTIONS ET CONTENUS	COMPÉTENCES ATTENDUES
Les médicaments : un médicament générique et un médicament « princeps » contiennent un même principe actif mais se différencient par leur formulation.	
Principe actif, excipient, formulation. Espèces chimiques naturelles et synthétiques. Groupes caractéristiques.	Analyser la formulation d'un médicament. <i>Pratiquer une démarche expérimentale pour montrer qu'une espèce active interagit avec le milieu dans lequel elle se trouve (nature du solvant, pH).</i> Comprendre le rôle de la chimie de synthèse. Repérer la présence d'un groupe caractéristique dans une formule développée.
Solution : solvant, soluté, dissolution d'une espèce moléculaire ou ionique. Concentrations massique et molaire d'une espèce en solution non saturée. Dilution d'une solution.	Savoir qu'une solution peut contenir des molécules ou des ions. Connaître et exploiter l'expression des concentrations massique et molaire d'une espèce moléculaire ou ionique dissoute. <i>Prélever une quantité de matière d'une espèce chimique donnée.</i> <i>Élaborer ou mettre en œuvre un protocole de dissolution, de dilution.</i> <i>Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce (échelle de teintes, méthode par comparaison).</i>
Extraction, séparation et identification d'espèces chimiques. Aspect historique et techniques expérimentales. Caractéristiques physiques d'une espèce chimique : aspect, température de fusion, température d'ébullition, solubilité, densité, masse volumique. Chromatographie sur couche mince.	Interpréter les informations provenant d'étiquettes et de divers documents. <i>Élaborer et mettre en œuvre un protocole d'extraction à partir d'informations sur les propriétés physiques des espèces chimiques recherchées.</i> <i>Utiliser une ampoule à décanter, un dispositif de filtration, un appareil de chauffage dans les conditions de sécurité.</i> <i>Réaliser et interpréter une chromatographie sur couche mince (mélanges colorés et incolores).</i>
Synthèse d'une espèce chimique. Densité, masse volumique.	Déterminer la masse d'un échantillon à partir de sa densité, de sa masse volumique. Déterminer une quantité de matière connaissant la masse d'un solide ou le volume d'un liquide. <i>Mettre en œuvre un protocole expérimental pour réaliser la synthèse d'une molécule et son identification.</i>
Système chimique. Réaction chimique. Écriture symbolique de la réaction chimique : équation de la réaction chimique.	Décrire un système chimique et son évolution. Écrire l'équation de la réaction chimique avec les nombres stoechiométriques corrects. <i>Étudier l'évolution d'un système chimique par la caractérisation expérimentale des espèces chimiques présentes à l'état initial et à l'état final.</i>

◇ Partie D du programme de terminale scientifique

D - Comment le chimiste contrôle-t-il les transformations de la matière ?

Exemples pris dans les sciences de l'ingénieur et dans les sciences de la vie (4 TP, 7 HCE)

L'objectif de cette partie est de montrer que le chimiste peut, dans le cas d'une transformation spontanée, en contrôler la vitesse et le rendement. L'exemple des réactions d'estérification et d'hydrolyse sert de support à cette partie et permet de réinvestir les connaissances de l'élève sur la cinétique et sur l'état d'équilibre des systèmes chimiques. Le chimiste peut en particulier déplacer l'état d'équilibre dans un sens choisi, pour améliorer le rendement d'une synthèse.

Le contrôle de l'évolution des systèmes chimiques est illustré par des exemples pris dans l'industrie des parfums, des arômes, des savons et des médicaments et dans le domaine des sciences de la vie.

L'enseignant aborde quelques domaines de la chimie contemporaine dans lesquels les chimistes contrôlent la vitesse et le rendement d'une synthèse en utilisant une espèce plus réactive et un catalyseur.

Quelques exemples de catalyse sont proposés. La catalyse enzymatique, en particulier, contrôle les systèmes chimiques dans les milieux biologiques ; l'élève découvre que ces systèmes obéissent aussi aux lois physico-chimiques.

Voir tableau page suivante

EXEMPLES D'ACTIVITÉS	CONTENUS	COMPÉTENCES EXIGIBLES
<p><i>Découvrir que les transformations faisant intervenir des réactions d'estérification et d'hydrolyse sont lentes, qu'elles conduisent à un état d'équilibre et qu'il est possible de modifier la vitesse et/ou le taux d'avancement final de ces réactions.</i></p>	<p>1. Les réactions d'estérification et d'hydrolyse</p> <ul style="list-style-type: none"> - Formation d'un ester à partir d'un acide et d'un alcool, écriture de l'équation de la réaction correspondante, appelée réaction d'estérification. - Hydrolyse d'un ester, écriture de l'équation de la réaction correspondante. - Mise en évidence expérimentale d'un état d'équilibre lors des transformations faisant intervenir des réactions d'estérification et d'hydrolyse. - Définition du rendement d'une transformation. - Définition d'un catalyseur. - Contrôle de la vitesse de réaction : température et catalyseur. - Contrôle de l'état final d'un système : excès d'un réactif ou élimination d'un produit. 	<ul style="list-style-type: none"> - Reconnaître dans la formule d'une espèce chimique organique les groupes caractéristiques : - OH, - CO₂H, - CO₂R, - CO - O - CO -. - Écrire l'équation des réactions d'estérification et d'hydrolyse. - À partir de la formule semi-développée d'un ester, retrouver les formules de l'acide carboxylique et de l'alcool correspondants. - Savoir nommer les esters comportant cinq atomes de carbone au maximum. - Savoir que les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont inverses l'une de l'autre et que les transformations associées à ces réactions sont lentes. - Savoir qu'un catalyseur est une espèce qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans figurer dans l'équation de la réaction et sans modifier l'état d'équilibre du système. - Savoir que l'excès de l'un des réactifs et/ou l'élimination de l'un des produits déplace l'état d'équilibre du système dans le sens direct.
<p><i>Synthèse de l'aspirine à partir d'un anhydride d'acide. Identification par chromatographie sur couche mince.</i></p> <p><i>Synthèse et propriétés d'un savon.</i></p> <p><i>Choix des conditions expérimentales permettant, lorsque plusieurs réactions chimiques interviennent dans une transformation, d'en privilégier une. Exemple d'application : titrage direct de l'aspirine.</i></p> <p><i>Expériences qualitatives sur la catalyse. Recherche documentaire sur la catalyse et ses applications.</i></p>	<p>2. Des exemples de contrôle de l'évolution de systèmes chimiques pris dans l'industrie chimique et dans les sciences de la vie</p> <ul style="list-style-type: none"> - Changement d'un réactif <p>Synthèse d'un ester à partir d'un anhydride d'acide et d'un alcool.</p> <p>Hydrolyse basique des esters : applications à la saponification des corps gras (préparations et propriétés des savons, relations structure - propriétés).</p> <ul style="list-style-type: none"> - Utilisation de la catalyse <p>Catalyse homogène, hétérogène, enzymatique : sélectivité des catalyseurs.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Calculer le rendement d'une transformation. - Mettre en œuvre au laboratoire, en justifiant le choix du matériel à utiliser : chauffage à reflux, distillation fractionnée, cristallisation, filtration sous vide, chromatographie sur couche mince. - Respecter les consignes de sécurité. - Justifier les étapes d'un protocole - Écrire l'équation de la réaction d'un anhydride d'acide sur un alcool et de l'hydrolyse basique d'un ester. - Savoir que l'action d'un anhydride d'acide sur un alcool est rapide, qu'elle donne un ester et que l'avancement maximal est atteint. - Savoir que l'hydrolyse basique d'un ester est rapide et que l'avancement maximal est atteint. - Identifier la partie hydrophile et la partie hydrophobe d'un ion carboxylate à longue chaîne. - Savoir qu'un catalyseur agit sélectivement lors d'une transformation.

Commentaires

En chimie organique, deux nouvelles familles de composés sont introduites : les esters et les anhydrides d'acide. Ceci est l'occasion de développer quelques applications industrielles et de réinvestir les connaissances de la classe de première scientifique concernant les groupes caractéristiques.

La reconnaissance de ces groupes et la nomenclature qui s'y rapporte se fait au fur et à mesure de l'introduction des familles de composés correspondantes, en cours ou en travaux pratiques.

Concernant le contrôle de l'évolution du système, un raisonnement qualitatif permet d'amener l'élève à concevoir que l'ajout d'un des réactifs ou l'élimination d'un des produits entraîne la diminution du quotient de réaction Q_r , ce qui met le système dans une situation où la valeur de Q_r est inférieure à K . Le système évolue donc spontanément dans le sens direct.

Seul l'anhydride d'acide est proposé comme exemple de réactif pour améliorer le rendement de la synthèse d'un ester. Il n'est pas donné de justification sur la réactivité de l'anhydride d'acide comparée à celle d'un acide carboxylique.

Les savons illustrent la réaction d'hydrolyse des esters en milieu basique et ouvrent la porte à un réinvestissement des relations structures-propriétés abordées en classe de première scientifique lors de l'étude des solutions électrolytiques et de l'influence de la chaîne carbonée sur les propriétés physiques.

Il est exceptionnel de rencontrer des situations réelles où une seule réaction est associée à une transformation, ce qui est l'unique situation connue de l'élève jusqu'alors. Sur un exemple, l'enseignant montre que dans des conditions expérimentales appropriées (température, concentration des réactifs, pH, etc.), il est possible de privilégier une réaction et donc d'obtenir de façon majoritaire un produit de synthèse ou de faire un contrôle de qualité : il est possible par exemple de vérifier par titrage direct la quantité d'aspirine dans un comprimé en évitant la saponification.

Contrairement aux deux facteurs cinétiques -température et concentration- étudiés dans la première partie, qui agissent sur la probabilité de chocs efficaces entre entités réactives, le catalyseur modifie le mécanisme réactionnel (les mécanismes réactionnels ne sont pas abordés avec les élèves dans ce programme). Un catalyseur est spécifique à une réaction, il ne modifie pas l'état d'équilibre du système car il accélère à la fois les réactions directe et inverse. Enfin, dans l'industrie, le choix d'un catalyseur spécifique permet d'orienter une synthèse vers un produit particulier lorsque plusieurs produits sont susceptibles de se former. L'autocatalyse n'est pas évoquée.

◇ Partie C du programme de l'enseignement de spécialité en terminale scientifique

C - Effectuer des contrôles de qualité* (4 séances)

TECHNIQUES MISES EN JEU ET ACTIVITÉS	COMPÉTENCES EXIGIBLES
<p>A - Étalonnage (1 séance) - Ions fer dans un vin ou dans une bande magnétique. - "Chlore" dans une eau de piscine. - Colorant alimentaire dans des confiseries. - Cuivre dans un laiton. - Bleu de méthylène dans un collyre.</p>	<p>- Distinguer un dosage par étalonnage d'un dosage par titrage d'après le protocole expérimental. - Exploiter une courbe d'étalonnage. - Réaliser un titrage acide-base en présence d'un indicateur coloré ou à l'aide d'un pH-mètre.</p>
<p>B - Titrage direct (d), indirect (i) 1. Réaction d'oxydoréduction (1 séance) - Vitamine C dans un jus de citron (d ou i). - Ethanol dans un vin (i). - Eau oxygénée officinale (d). - Eau de Javel (i). - Dioxyde de soufre total dans un vin blanc (i). - Ions fer dans un produit phytosanitaire, un minerai ou une bande magnétique (i).</p> <p>2. Réaction acido-basique (1 séance) • Titrages directs suivis par pH-métrie ou indicateur de fin de réaction. • Titrage de l'acide - Acide lactique dans un lait. - Vitamine C dans un comprimé. - Indice d'acide d'une huile. • Titrage de la base - Ions hydrogénéocarbonate dans une eau minérale ou dans une solution de perfusion de pharmacie. - Ammoniaque de droguerie.</p> <p>3. Autres réactions (1 séance) 3.1 Réaction de précipitation • Indicateur de fin de réaction - Ions chlorure dans une eau ou dans un absorbeur d'humidité (d). - Ions argent dans un papier ou un film photographique (d). • Conductimétrie - Ions chlorure dans une eau minérale (d). - Ions sulfate dans une eau minérale (d). - Métal lourd dans une eau usée (ions argent, ions plomb(II), etc.) (d).</p> <p>3.2 Réaction de complexation, avec indicateur de fin de réaction - Ions calcium et magnésium dans une eau minérale (d). - Ions calcium seuls dans une eau minérale ou dans un absorbeur d'humidité (d).</p> <p>3.3 Autres - Indice d'iode d'une huile (insaturation) par le réactif de Wijs (i).</p>	<p>- Exploiter un titrage. - Utiliser les domaines de prédominance des espèces acide et basique pour justifier un protocole. - Distinguer un titrage direct d'un titrage indirect d'après le protocole expérimental.</p>

* Activités pouvant donner lieu à l'utilisation des technologies de l'information et de la communication.

Réinvestissements

Réactions acido-basiques.

Réactions d'oxydoréduction.

Tableau descriptif de l'évolution d'un système chimique.

Équivalence.

Domaine de prédominance des espèces chimiques.

Grandeurs physiques : absorbance, conductance, pH.

8. Un corrigé de l'épreuve écrite de chimie

Chimie dans les îles

Première partie - Nickel et cobalt de Nouvelle-Calédonie

A. Du minerai à l'oxyde de nickel et au carbonate de cobalt par hydro-métallurgie

A.1.1. Il faut opérer à haute pression pour que le milieu reste liquide.

A.1.2. $\text{NiO(s)} + 2 \text{H}^+ = \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NiO(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$

A.2.

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &\leq \frac{1}{100} 1,0 \times 10^{-1} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} & K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) &= [\text{Fe}^{3+}] [\text{HO}^-]^3 \\ [\text{Ni}^{2+}] &= 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} & K_s(\text{Ni}(\text{OH})_2) &> [\text{Ni}^{2+}] [\text{HO}^-]^2 \\ [\text{Co}^{2+}] &= 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} & K_s(\text{Co}(\text{OH})_2) &> [\text{Co}^{2+}] [\text{HO}^-]^2 \end{aligned}$$

Ces inégalités conduisent à trois conditions :

$$\begin{aligned} \text{pH} &\geq \text{p}K_e - \frac{1}{3} (\text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) - 3) = 2,1 \\ \text{pH} &< \text{p}K_e - \frac{1}{2} (\text{p}K_s(\text{Ni}(\text{OH})_2) - 2) = 7,65 \\ \text{pH} &< \text{p}K_e - \frac{1}{2} (\text{p}K_s(\text{Co}(\text{OH})_2) - 3) = 8,4 \end{aligned}$$

Ces conditions sont remplies si $2,1 \leq \text{pH} < 7,6$

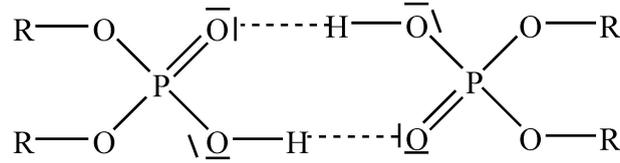
A.3.1. Les deux techniques de séparation abordées à ce niveau en classe de cinquième sont la décantation et la filtration.

A.3.2. L'objectif du programme est de répondre à la question « Comment obtenir de l'eau limpide ? » et d'introduire les notions de mélanges homogènes et hétérogènes.

A.3.3. Trame d'une démarche d'investigation adaptée à la question posée :

- un exemple pertinent de situation déclenchante
 - Peut-on toujours boire de l'eau du robinet ou d'un puits après une inondation, après un orage violent ?
 - Présentation de l'eau arrivant dans une station d'épuration, de l'eau d'une rivière ou d'un fleuve pollué.
 - Le problème de l'eau potable et des eaux usées dans les pays en voie de développement, dans les bidonvilles. . . .
 - Enfants africains se baignant dans un marigot
 - A la maison, il n'y a que du jus de citron avec pulpe. Marie qui veut se désaltérer, n'apprécie pas la pulpe. Que faire ?
- phase de questionnement, élaboration d'hypothèses de la part des élèves ;
- protocole expérimental, recherche documentaire ;
- des expériences permettant de valider ces hypothèses (à ce niveau, des expériences sont attendues) ;
- acquisition et structuration des connaissances ;
- opérationnalisation des connaissances.

A.4.1. On note R le groupe 2-éthylhexyle, la structure du dimère est donnée ci-après, les pointillés représentent des liaisons hydrogène.



A.4.2. Soit α la fraction de l'acide transformé en dimère.

$$[\text{HA}] = C_0(1 - \alpha) \quad K_D = \frac{[(\text{HA})_2] c^\circ}{[\text{HA}]^2}$$

$$[(\text{HA})_2] = C_0 \frac{\alpha}{2} \quad K_D = \frac{\alpha c^\circ}{2 C_0 (1 - \alpha)^2}$$

$$0 = K_D C_0 \alpha^2 + (-2 K_D C_0 - \frac{c^\circ}{2}) \alpha + K_D C_0 \quad \text{d'où} \quad \alpha = 0,969 \text{ ou } \alpha = 1,000 \times 10^3$$

Comme α est inférieur à 1, $\boxed{\alpha = 0,97}$

Rque : $[\text{HA}] = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[(\text{HA})_2] = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

A.4.3.1. β et γ représentent les fractions extraites en nickel et en cobalt respectivement.

$$\beta = 1 - \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{C_{\text{Ni}}} \quad \text{et} \quad \gamma = 1 - \frac{[\text{Co}^{2+}]}{C_{\text{Co}}}$$

$$\beta = 0,47 \quad \gamma = 0,86$$

A.4.3.2. Conservation de la matière en nickel, cobalt et acide di(2-éthylhexyl) phosphorique.

$$C_{\text{Ni}} V_a = [\text{Ni}^{2+}(\text{aq})] V_a + [\text{Ni}(\text{HA}_2)_2(\text{org})] V_O \quad \text{d'où} \quad [\text{Ni}(\text{HA}_2)_2(\text{org})] = 9,40 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{Co}} V_a = [\text{Co}^{2+}(\text{aq})] V_a + [\text{Co}(\text{HA}_2)_2(\text{org})] V_O \quad \text{d'où} \quad [\text{Co}(\text{HA}_2)_2(\text{org})] = 2,58 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_0 V_O = [\text{HA}(\text{org})] V_O + 2 [(\text{HA})_2(\text{org})] V_O + 4 [\text{Ni}(\text{HA}_2)_2(\text{org})] V_O + 4 [\text{Co}(\text{HA}_2)_2(\text{org})] V_O$$

En négligeant $[\text{HA}(\text{org})]$ par rapport aux autres termes, on obtient

$$[(\text{HA})_2(\text{org})] = 1,04 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{(2,\text{Ni})}^\circ = \frac{[\text{Ni}(\text{HA}_2)_2(\text{org})] [\text{H}^+(\text{aq})]^2}{[\text{Ni}^{2+}(\text{aq})] [(\text{HA})_2(\text{org})]^2}$$

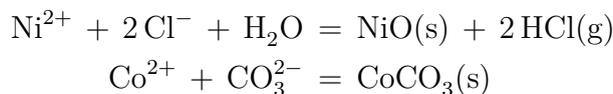
La solution aqueuse est tamponnée, donc $[\text{H}^+(\text{aq})] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$K_{(2,\text{Ni})}^\circ = 1,6 \times 10^{-4}$$

Rque : si on ne néglige pas $[\text{HA}]$, alors $[\text{HA}] = 2,98 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[(\text{HA})_2] = 8,91 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $K_{(2,\text{Ni})}^\circ = 2,2 \times 10^{-4}$

A.4.4. On extrait les ions Ni^{2+} et Co^{2+} par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, de pH inférieur à 5, il s'agit d'un déplacement des équilibres (2), le milieu étant plus acide, les nouveaux quotients réactionnels $Q_{(2)}$ sont plus élevés, les équilibres se déplacent pour leur faire retrouver la valeur de $K_{(2)}^\circ$, ce qui détruit les complexes, les ions passent en solution aqueuse.

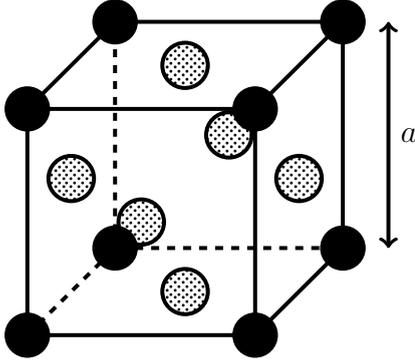
A.5. Les équations des réactions sont :



Dans ce dernier cas, on obtient du chlorure de sodium en solution aqueuse beaucoup plus soluble que le carbonate de cobalt.

B. Nickel à l'état solide

B.1.



Un atome à chaque sommet du cube : ●

Un atome à chaque centre de face : ⊙

B.2. La masse volumique du nickel vaut

$$\rho_{\text{Ni}} = 8,902 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-3}.$$

Il y a 4 atomes de nickel par maille.

$$\rho_{\text{Ni}} = \frac{4 M_{\text{Ni}}}{\mathcal{N} a^3}$$

$$a = \left(\frac{4 M_{\text{Ni}}}{\mathcal{N} \rho_{\text{Ni}}} \right)^{1/3} \quad a = 352 \text{ pm}$$

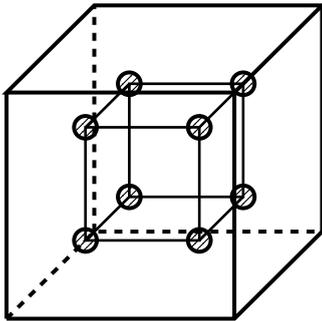
Il y a contact entre deux atomes assimilés à des sphères de rayon R_{Ni} selon la diagonale d'une face :

$$a = \frac{4 R_{\text{Ni}}}{\sqrt{2}}$$

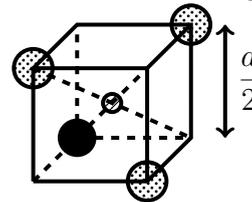
$$R_{\text{Ni}} = \frac{a \sqrt{2}}{4} \quad R_{\text{Ni}} = 125 \text{ pm}$$

B.3. Les sites interstitiels de symétrie tétraédrique sont au centre de chacun des 8 petits cubes d'arête $\frac{a}{2}$ en lesquels on peut découper la maille : ⊙

Situation des sites tétraédriques dans la maille :



Un site tétraédrique :



Taille maximale d'un atome en site tétraédrique :

Contact entre deux atomes de nickel :

$$a = \frac{4 R_{\text{Ni}}}{\sqrt{2}}$$

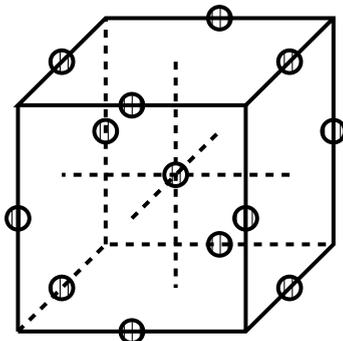
Contact entre un atome de nickel et un atome étranger (rayon r_{Td}) :

$$\frac{a \sqrt{3}}{2} = \frac{1}{2} (r_{Td} + R_{\text{Ni}})$$

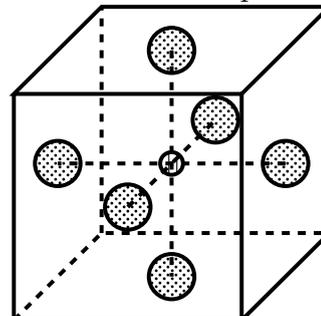
$$r_{Td} = R_{\text{Ni}} \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 28,1 \text{ pm}$$

Les sites octaédriques se situent au centre de la maille pour l'un, au milieu des arêtes pour les autres : ⊕

Situation des sites octaédriques :



Un site octaédrique :



Taille maximale d'un atome en site octaédrique :

$$\begin{aligned} \text{Contact entre deux atomes de nickel :} & \quad a = \frac{4 R_{\text{Ni}}}{\sqrt{2}} \\ \text{Contact entre un atome de nickel et un atome étranger (rayon } r_{Oc} \text{) :} & \quad a = 2 r_{Oc} + 2 R_{\text{Ni}} \\ & \quad r_{Oc} = R_{\text{Ni}} (\sqrt{2} - 1) = 51,8 \text{ pm} \end{aligned}$$

B.4. Les atomes de fer sont beaucoup plus gros que les atomes susceptibles d'être accueillis dans un site octaédrique ou tétraédrique.

L'alliage nickel-fer est probablement un alliage de substitution : les atomes de fer remplacent des atomes de nickel ($R_{\text{Ni}} \simeq R_{\text{Fe}}$).

C. Dépôt électrolytique de nickel

C.1. À la cathode, il y a réduction du solvant, c'est-à-dire des ions H^+ : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$

Si le pH augmente, le potentiel redox du couple $\text{H}^+ / \text{H}_2(\text{g})$ diminue :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})} = -0,06 \text{ pH} - 0,03 \log \frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ} \quad (\text{en V})$$

La branche cathodique se déplace vers la gauche.

D'autre part, la surtension de dégagement de dihydrogène sur la cathode en nickel varie avec le pH, c'est une deuxième source de déplacement de la courbe.

C.2. Lorsqu'on introduit des ions nickel, outre la réduction des ions H^+ , la réduction des ions Ni^{2+} se produit : $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Ni}(\text{s})$.

L'intensité cathodique augmente (en valeur absolue).

C.3.1. La surtension pour la réduction des ions nickel est :

$$\eta_{\text{Ni}} = E_C - E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{s})}$$

où $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{s})}$ est le potentiel redox du couple $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{s})$ et E_C le potentiel de la cathode

$$\begin{aligned} E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{s})} &= E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{s})}^\circ + \frac{RT \ln 10}{2 \mathcal{F}} \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{c^\circ} = -0,25 \text{ V} \\ E_C &= -0,65 \text{ V} \\ \eta_{\text{Ni}} &= -0,40 \text{ V} \end{aligned}$$

C.3.2. La densité de courant de la réduction des ions Ni^{2+} est j_{Ni} telle que

$$\log |j_{\text{Ni}}| = \frac{-0,40 + 0,31}{-0,15} \quad \text{d'où} \quad j_{\text{Ni}} = -3,98 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$$

Comme la densité de courant est $j = -5,0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, le rendement faradique est

$$r = \frac{j_{\text{Ni}}}{j} \quad \text{c'est-à-dire} \quad r = 0,80 \quad \boxed{\text{Rendement faradique égal à } 80\%}$$

C.3.3. Soit ℓ l'épaisseur du dépôt sur une surface S , n_{Ni} la quantité correspondante de nickel.

$$\begin{aligned} n_{\text{Ni}} &= \frac{\ell S \rho_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}} & \frac{dn_{\text{Ni}}}{dt} &= \frac{S \rho_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}} \frac{d\ell}{dt} \quad \text{où } \frac{d\ell}{dt} \text{ est la vitesse de dépôt} \\ \text{Or } -j_{\text{Ni}} &= \frac{1}{S} \frac{dq}{dt} & \text{avec} & \quad dq = 2 \mathcal{F} dn_{\text{Ni}} \\ \frac{d\ell}{dt} &= |j_{\text{Ni}}| \frac{M_{\text{Ni}}}{2 \mathcal{F} \rho_{\text{Ni}}} & \text{c'est-à-dire} & \quad \frac{d\ell}{dt} = 1,36 \times 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\frac{d\ell}{dt} = 0,82 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$$

C.4. À l'anode se produit l'oxydation du solvant : $\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

C.5. Si l'anode est en nickel, elle peut être oxydée en ions Ni^{2+} , ceux-ci peuvent être réduits à la cathode, on peut ainsi purifier une anode en nickel impur.

D. Protection contre la corrosion

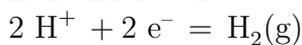
D.1. « ppm » signifie partie par million.

Si on veut préparer une solution d'eau sucrée à 1,0 ppm en saccharose, on dissout 1,0 mg de sucre dans 1,0 kg d'eau.

En effet, $1,0 \text{ mg} = 1,0 \times 10^{-6} \text{ kg}$, donc la teneur en sucre est bien $\frac{1,0 \times 10^{-6}}{1,0} = 1,0 \times 10^{-6}$. Il y a

bien 1 million de fois plus de sucre que d'eau.

D.2. Entre -200 et -100 mV, c'est la branche cathodique, donc la réduction de l'eau



D.3. Oxydation des ions Ni^{2+} correspond à $-40 < E/[\text{mV}] < 50$.

D.4.1. La chute de la densité de courant est liée à un phénomène de passivation se produisant à la surface de l'électrode.

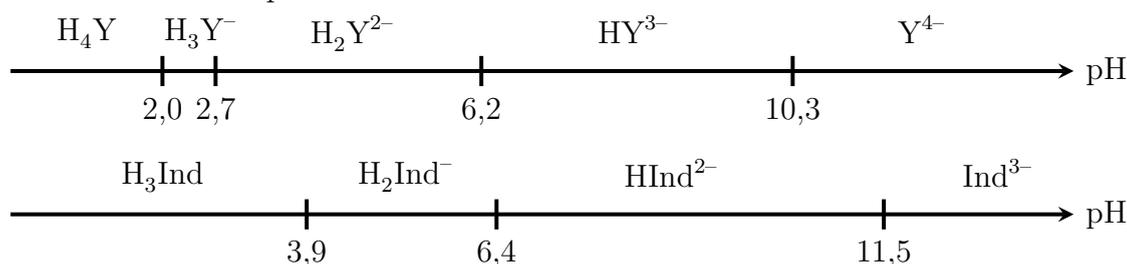
D.4.2. Il y a formation d'un dépôt d'oxyde ou autre solide, peu conducteur. Cette couche protège le métal de l'oxydation.

D.4.3. Passivation du fer par l'acide nitrique concentré.

- Réaliser l'expérience sous la hotte, fermer au maximum la hotte, porter des lunettes de sécurité, une blouse et des gants.
- Introduire un clou dans une solution d'acide nitrique dilué, observer un dégagement d'un gaz incolore qui devient roux au contact de l'oxygène de l'air. Le clou est attaqué.
- Introduire le clou dans de l'acide nitrique concentré, on observe un dégagement fugace de gaz, qui cesse rapidement.
- On plonge ce clou dans l'acide nitrique dilué jusqu'à une hauteur moindre que celle qui a plongé dans l'acide nitrique concentré, le clou n'est plus attaqué, il est passivé.
- Si on plonge le clou dans de l'acide nitrique dilué jusqu'à une hauteur supérieure à celle où il a été passivé, il est attaqué et ceci casse toute la protection. La passivation n'est plus efficace!

E. Dosage des ions nickel (II) par l'EDTA

E.1. Domaines de prédominance



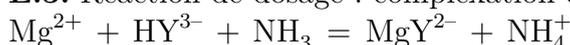
À $\text{pH} = 10,0$, les espèces prépondérantes sont HY^{3-} et HInd^{2-} .

E.2. Avant le dosage : $\text{Ni}^{2+} + \text{HY}^{3-} + \text{NH}_3 = \text{NiY}^{2-} + \text{NH}_4^+$

Constante d'équilibre : $K^\circ = \frac{\beta_{\text{NiY}^{2-}} K_{\text{A4}}}{K_{\text{A}}} = 10^{17,5} = 3,2 \times 10^{17}$

La réaction est très favorisée thermodynamiquement, si elle est suffisamment rapide, on peut considérer que tous les ions Ni^{2+} sont complexés sous forme de NiY^{2-} .

E.3. Réaction de dosage : complexation de l'excédent d'EDTA par les ions magnésium



Constante d'équilibre : $K^\circ = \frac{\beta_{\text{MgY}^{2-}} K_{\text{A4}}}{K_{\text{A}}} = 10^{7,6} = 4,0 \times 10^7$

E.4. À l'équivalence, les ions Mg^{2+} se trouvent en excès, ils se complexent avec l'indicateur (resté libre puisque le complexe $[\text{MgInd}]^-$ étant moins stable que les complexes $[\text{MgY}]^{2-}$ et $[\text{NiY}]^{2-}$ ne s'est pas formé), la solution passe du bleu (couleur de HInd^{2-}) au rouge foncé (couleur de $[\text{MgInd}]^-$). Il faut repérer le volume pour lequel Mg^{2+} devient en excès, la solution est alors encore bleue, il faut repérer le début du virage.

E.5. La quantité d'EDTA introduite initialement est égale à la quantité d'ions Ni^{2+} et Mg^{2+} :

$$\begin{aligned} C_Y V_Y &= C_{\text{Ni}} V_{\text{Ni}} + C_{\text{Mg}} V_E \\ C_{\text{Ni}} &= \frac{C_Y V_Y - C_{\text{Mg}} V_E}{V_{\text{Ni}}} \\ C_{\text{Ni}} &= 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

E.6. À $\text{pH} = 5$, la solution avant l'équivalence serait rouge, on ne verrait pas le virage du rouge au rouge foncé.

En outre, si le pH est trop bas, la formation des complexes qui requiert le départ des H^+ de H_2Y^{2-} et de H_2Ind^- serait moins favorisée.

À $\text{pH} = 12$, avant l'équivalence, la solution serait orange, ici aussi, le repérage de l'équivalence ne serait pas aisé.

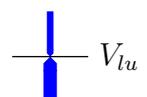
E.7. Signification des indications portées sur la burette

- Il s'agit d'une burette graduée permettant de délivrer (« Ex » signifie extérieur) et de lire le volume correspondant entre 0 et 25 mL.
- Les graduations sont tous les $\text{np}[\text{mL}]0,1$.
- La burette de classe AS, c'est-à-dire de très grande précision.
- Elle est jaugée à une température de 20°C , une même quantité d'un liquide change de volume si la température change, les volumes lus sont corrects à 20°C .
- Sa précision est de $\text{np}[\text{mL}] \pm 0,05$, c'est-à-dire que le volume V est tel que $V_{lu}/[\text{mL}] - 0,05 < V/[\text{mL}] < V_{lu}/[\text{mL}] + 0,05$.
- Il faudrait attendre 30 s après l'ajout avant de lire le volume.

E.8. Consignes pour l'utilisation d'une burette :

- Placer la burette bien verticalement sur son support et placer un becher en dessous.
- Rincer à l'eau, c'est-à-dire ajouter de l'eau avec une pissette en rinçant bien les parois, robinet ouvert, en profiter pour vérifier le bon fonctionnement du robinet (étanchéité quand le robinet est fermé).
- Rincer de même avec la solution titrante.
- Remplir partiellement la burette avec la solution, robinet fermé, puis ouvrir le robinet pour laisser s'écouler jusqu'à remplissage, sans bulle, de la partie située sous le robinet. Fermer le robinet.
- Remplir la burette jusqu'à un niveau supérieur à zéro.
- Ajuster le niveau à 0 en regardant horizontalement face au niveau.
- Veiller à ne pas avoir de bulle d'air sur toute la hauteur de la burette et de goutte en suspension à la sortie.
- Après chaque ajout, bien vérifier qu'il n'y a pas de goutte en suspension, attendre et lire le volume.
- Quand le dosage est terminé, rincer la burette et la remplir d'eau distillée ou la retourner sur le support.

Intérêt d'une bande photophore : elle permet la lecture du volume, il y a un resserrement correspondant au niveau libre du liquide.



E.9. L'étude statistique a pour but de donner un intervalle dans lequel la concentration de la solution a une probabilité, par exemple de 95 %, de se trouver.

Le résultat sera présenté sous la forme $C_0 = C_{0m} \pm \delta C_0$.

- C_{0m} correspond à la moyenne des valeurs trouvées par l'ensemble du groupe après exclusion éventuelle de certaines d'entre elles.

Dans l'échantillon retenu, on exclut les binômes 5 et 8, en effet, toutes les mesures doivent avoir été obtenues par la même procédure, en utilisant des instruments identiques.

La moyenne obtenue vaut $C_{0m} = 1,209 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- $\delta C_0 = t_{95} \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$

$\sigma_{n-1} = 3,891 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est l'écart-type de la distribution

$$n = 7 \quad t_{95} = 2,45$$

$$\delta C_0 = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- Élimination d'éventuelles valeurs aberrantes : le binôme 4 a trouvé la valeur la plus éloignée de la moyenne : $C_{0m} - C_{04} = 5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,3 \sigma_{n-1} \ll 2 \sigma_{n-1}$, donc on ne considère pas cette valeur aberrante, car cette valeur a une probabilité non négligeable.
- Discussion sur le nombre de chiffres significatifs à retenir :
 - l'incertitude est donnée avec 1 ou 2 chiffres significatifs, on supprime un chiffre si sa suppression n'entraîne pas une modification supérieure à 4 ou 5 % : on ne peut pas éliminer le 6, donc $\delta C_0 = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 - on supprime un chiffre à C_{0m} si cette suppression n'entraîne pas une translation de plus de $0,2 \delta C_0$, d'où $C_{0m} = 1,21 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Finalement $C_0 / [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}] = 1,21 \times 10^{-2} \pm 3,6 \times 10^{-4}$

F. Équilibre entre deux oxydes de cobalt

F.1. L'enthalpie standard de la réaction est indépendante de la température car

$$\int_{T_1}^{T_2} \sum_i \nu_i C_{p_i}^\circ dT \ll \Delta_r H_{T_1}^\circ$$

où $[T_1, T_2]$ est l'intervalle de température considéré et ν_i le nombre stœchiométrique algébrique du constituant A_i , ceci revient à

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \sum_i \nu_i C_{p_i}^\circ \simeq 0$$

Or, pour l'entropie standard de réaction, on a

$$\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \frac{\sum_i \nu_i C_{p_i}^\circ}{T}$$

Ainsi

$$\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} \simeq 0 \quad \text{L'entropie standard de réaction est indépendante de la température.}$$

$$\Delta_r H^\circ = -354,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = -318,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ / [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] = -354,6 + 318,2 \times 10^{-3} T \quad \text{avec } T \text{ en K}$$

F.2.

$$RT \ln K_{(1)}^\circ = -\Delta_r G^\circ \quad \text{à } T = 1150 \text{ K} \quad \Delta_r G^\circ = 11,33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad K_{(1)}^\circ = 0,306$$

$$\text{À l'équilibre :} \quad K_{(1)}^\circ = \frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2, \text{éq}}} \quad P_{\text{O}_2, \text{éq}} = 3,27 \text{ bar}$$

F.3. 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.

Règle de GIBBS : $v = N - R + 2 - \varphi$ avec

- $N = 3$ constituants physico-chimiques ;
 - $R = 1$ équilibre physico-chimique (1) ;
 - $\varphi = 3$ phases ;
 - 2 correspond à la température et la pression qui sont 2 paramètres intensifs facteurs d'équilibre.
- $v = 1$. Il suffit d'un paramètre intensif (T ou bien P) pour décrire l'état d'équilibre du système.

F.4.1. Recherche du signe de l'affinité chimique initiale (on suppose qu'il y a un tout petit peu de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$).

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{K_{(1)}^\circ}{Q} \quad \text{avec} \quad Q = \frac{P^\circ}{P_{\text{O}_2}} \quad \text{d'où} \quad \mathcal{A} = RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2, \text{éq}}}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{n_2 RT}{V} \quad \text{donc} \quad P_{\text{O}_2} = 2,87 \text{ bar}$$

$$P_{\text{O}_2} < P_{\text{O}_2, \text{éq}} \quad \text{on en conclut} \quad \mathcal{A} < 0$$

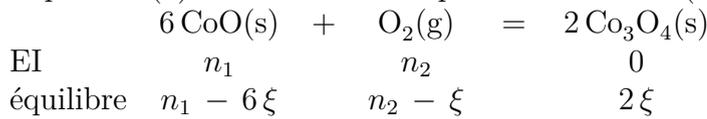
La réaction devrait se dérouler dans le sens indirect (formation de $\text{CoO}(\text{s})$), or initialement, il n'y a pas de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$, donc il ne se passe rien.

F.4.2. Pour qu'il y ait réaction, il faut que P_{O_2} atteigne la valeur de $P_{\text{O}_2, \text{éq}}$, donc

$$V = \frac{n_2 RT}{P_{\text{O}_2, \text{éq}}} = 8,77 \text{ L.}$$

En-dessous de cette valeur la réaction se produit dans le sens direct, cela consomme $\text{CoO}(\text{s})$.

L'équilibre (1) reste établi tant qu'il reste du $\text{CoO}(\text{s})$.



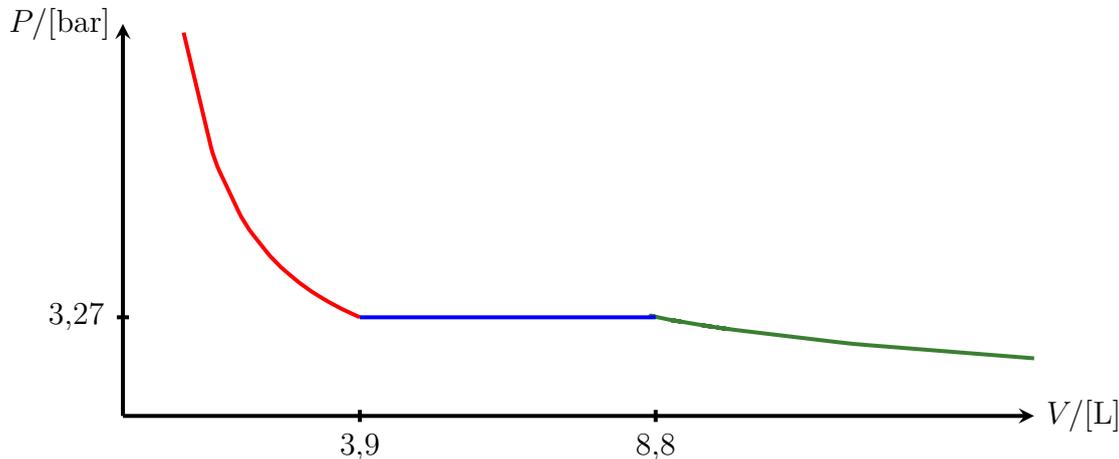
L'équilibre (1) est rompu quand $\xi = \frac{n_1}{6} = 1,67 \times 10^{-1} \text{ mol}$, alors $n_{\text{O}_2} = n_2 - \frac{n_1}{6} = 1,33 \times 10^{-1} \text{ mol}$.

Comme $P_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2, \text{éq}} = 3,27 \text{ bar}$, donc $V = \frac{(n_2 - \frac{n_1}{6}) RT}{P_{\text{O}_2, \text{éq}}} = 3,90 \text{ L}$.

L'équilibre physico-chimique (1) s'établit pour $3,90 < V/[\text{L}] < 8,77$

F.4.3.

V	$V < 3,90 \text{ L}$	$3,90 < V/[\text{L}] < 8,77$	$V > 8,77 \text{ L}$
Espèces	$\text{O}_2(\text{g})$ et $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})$, $\text{CoO}(\text{s})$ et $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})$ et $\text{CoO}(\text{s})$
P_{O_2}	$P_{\text{O}_2} = \frac{(n_2 - \frac{n_1}{6}) RT}{V}$	$P_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2, \text{éq}} = 3,27 \text{ bar}$	$P_{\text{O}_2} = \frac{n_2 RT}{V}$

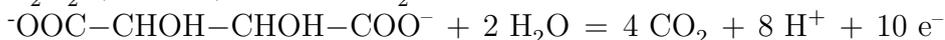


G. Catalyse chimique utilisant les ions cobalt(II)

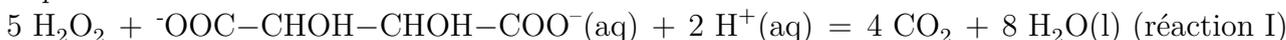
G.1. Quelques expériences de cours réalisables :

- Catalyse homogène :
 - Décomposition ou dismutation de l'eau oxygénée en présence d'ions Fe^{2+} ou Fe^{3+}
 - Réaction entre les ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et les ions iodure en présence d'ions Fe^{2+} ou Fe^{3+}
 - Estérification ou hydrolyse d'un ester en milieu acide
 - Hydratation d'un alcène en milieu H_2SO_4 en alcool
 - Déshydratation d'un alcool en milieu H_2SO_4 en alcène ou en éther-oxyde
 - ...
- Catalyse hétérogène
 - Décomposition de l'eau oxygénée en présence d'un fil de Pt, d'un disque de Pt, de grains de sable, ...
 - Formation de l'iodure d'aluminium à partir de diiode et d'aluminium en poudre en présence d'eau
 - Déshydratation catalytique de l'éthanol en éthylène (Al_2O_3 à 400°C)
 - ...
- Catalyse enzymatique
 - Décomposition de l'eau oxygénée en présence d'une goutte de sang, d'un morceau de navet, ou de pomme de terre... (présence de catalase)
 - Hydrolyse de l'amidon en présence d'amylase
 - Fermentation alcoolique du glucose en présence de levure de bière
 - ...
- Synthèses industrielles utilisant des catalyseurs
 - De nombreux exemples peuvent être pris en compte : catalyse homogène (procédé Schell : transformation de l'éthylène en éthanol en présence de H_2SO_4 et H_3PO_4) ; catalyse hétérogène (synthèse de l'ammoniac, du trioxyde de soufre, procédé Wacker,...)
 - ...
- Pour aborder la sélectivité d'un catalyseur, on peut citer :
 - L'éthanol en présence de Cu à 250°C donne de l'éthanal et du dihydrogène (réaction de déshydrogénation) tandis que de l'éthanol en présence de Al_2O_3 à 400°C donne de l'éthylène et de l'eau (réaction de déshydratation).
 - L'hydrogénation d'un alcyne qui en présence de Pt ou Ni donne un alcane alors qu'avec du Pd de Lindlard (Pd désactivé), on s'arrête à l'alcène.
 - Un mélange $\text{CO} + \text{H}_2$ donne des alcanes et H_2O en présence de Fe, du glycol en présence de Rh et des alcools et H_2O en présence de Cu ou Co.
 - ...

G.2.1. Réponse 1.



Réponse 2.



Réponse 3.

Le dégagement gazeux est du dioxyde de carbone : $\text{CO}_2(\text{aq}) = \text{CO}_2(\text{g})$

Réponse 4.

Au début de la transformation, le passage du rose au vert prouve que les ions $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ disparaissent et sont transformés en ions $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$.

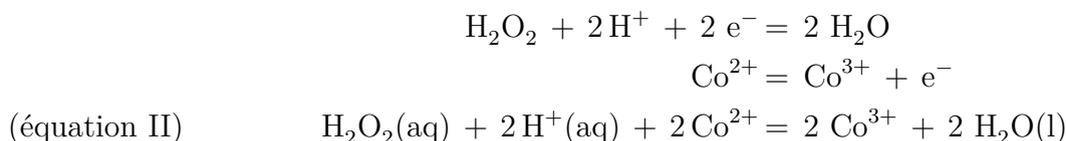
En fin de transformation, le passage du vert au rose prouve que les ions $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ disparaissent à leur tour et redonnent les ions $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$.

G.2.2. L'effervescence ne se produit que si on ajoute des ions $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$, donc ces ions catalysent cette transformation. Le changement de la couleur de la solution, du rose au vert, prouve que le catalyseur disparaît et participe à la transformation chimique en donnant des ions $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$.

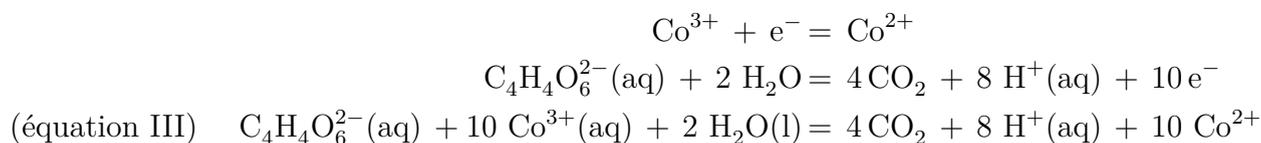
En fin de transformation, le changement de couleur, du vert au rose, prouve que les ions $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$, sont régénérés, le catalyseur est reformé. Le catalyseur participe donc à la transformation, il disparaît au début de la transformation puis il est régénéré en fin de transformation.

Au niveau des réactions qui modélisent la transformation chimique réalisée, on remplace la réaction difficile (lente) (I) par deux réactions plus faciles (plus rapides) (II) et (III) :

- Les ions $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ du catalyseur sont facilement oxydés par l'eau oxygénée :



- Les ions Co^{3+} sont facilement réduits par les ions tartrate :



On retrouve bien l'équation (I) en faisant la somme $5 \times (\text{II}) + (\text{III})$

Conclusion : cette transformation chimique prouve que le catalyseur participe à la transformation. Il disparaît au début de la transformation et est ensuite régénéré en fin de transformation.

G.2.3. Réponse à la question 6 : Les ions tartrate font penser au chimiste et biologiste français LOUIS PASTEUR né à Dole du Jura en 1822.

Grâce à ses travaux sur le sel de Seignette (tartrate de sodium et de potassium), il découvrit la stéréochimie. Puis, il travailla sur les micro-organismes et montra que la « génération spontanée » des microbes, n'existait pas. Il étudia la maladie des vers à soie (1885), puis, après une recherche sur les vins, il trouva une méthode de conservation des bières, la pasteurisation.

De 1870 à 1886, il se consacra à l'étude des maladies infectieuses, montra la nature microbienne du charbon et découvrit le staphylocoque, le streptocoque. Il réalisa le vaccin contre le charbon et contre la rage.

G.2.4. Le changement d'un réactif modifie l'état final de la transformation chimique. Par exemple, en remplaçant l'acide carboxylique par un anhydride d'acide pour la réaction d'estérification, dans le cas où les réactifs sont en proportions stœchiométriques, le taux d'avancement final passe de 67% pour un alcool primaire à plus de 99%. La transformation d'estérification qui était lente et limitée devient plus rapide et totale. L'anhydride d'acide participe à la transformation, il disparaît mais n'est pas régénéré.

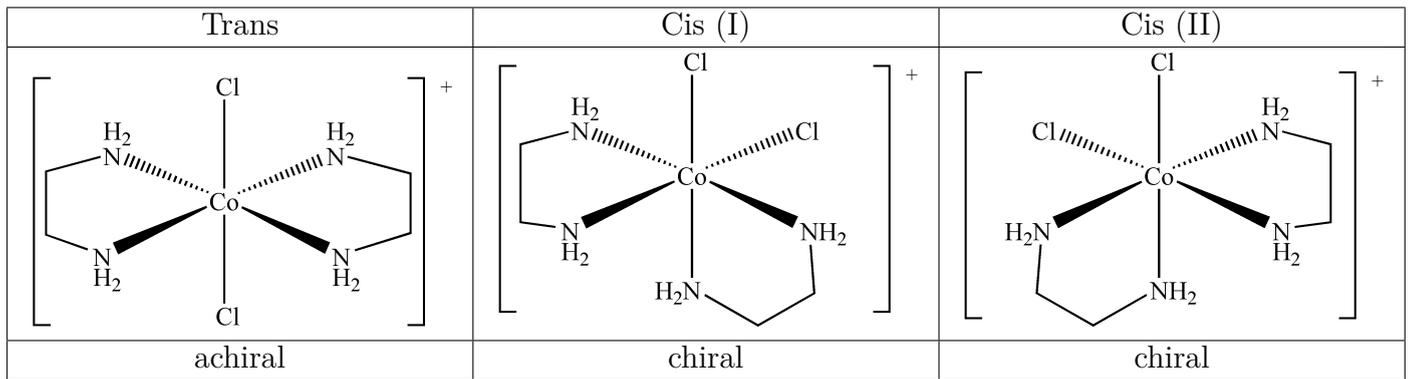
Le catalyseur ne modifie pas l'état final de la transformation chimique. Il est régénéré en fin de transformation et n'intervient pas dans l'écriture de l'équation de la réaction qui modélise la transformation chimique réalisée. Il permet tout simplement d'atteindre plus rapidement l'état final. Le taux d'avancement final n'est donc pas modifié.

H. Cinétique de l'isomérisation d'un complexe de cobalt

H.1. Co^{3+} : $\boxed{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6}$

H.2. L'éthylènediamine présente deux doublets non liants sur les deux atomes d'azote, ces électrons peuvent être cédés pour former une liaison de coordination avec un ion ou un atome métallique.

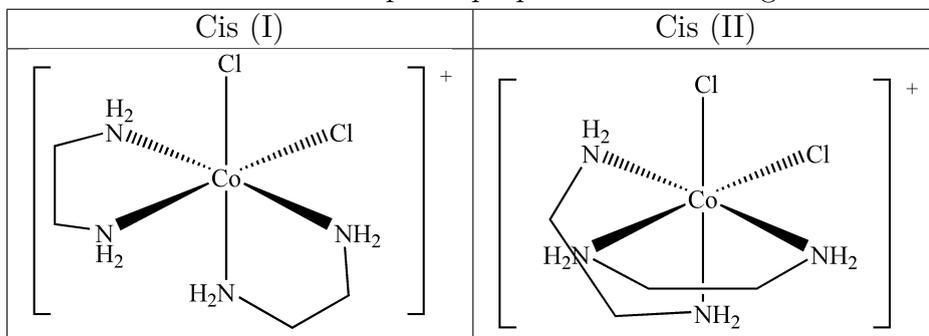
H.3. Les complexes trans et cis sont les suivants :



Le stéréo-isomère *trans* est diastéréoisomère de chaque stéréo-isomère *cis*.

Le stéréo-isomère *trans* présente un plan de symétrie, il est donc superposable à son image, il est achiral.

Un stéréo-isomère *cis* n'est pas superposable à son image dans un miroir plan, il est chiral.



H.4.1. Pour $\lambda = 539 \text{ nm}$, l'absorbance est quasi-maximale pour **C** et très faible pour **T**, l'écart entre les coefficients d'absorption molaire est maximal. Ainsi, l'absorbance variera fortement avec l'avancement de la réaction. En outre, comme on se place dans une zone où A est extrémal (pour **C** et pour **T**), une variation faible de la longueur d'onde entraîne une très faible variation de A .

H.4.2. La loi de BEER-LAMBERT donne l'absorbance en fonction des concentrations des espèces :
 $A = \ell (\varepsilon_T [T] + \varepsilon_C [C])$

- ℓ est la longueur de la solution traversée par la lumière
- ε_T et ε_C sont les coefficients d'absorption molaire des espèces **T** et **C** respectivement.

H.4.3. Il faut commencer par faire le blanc : on règle à 0 l'absorbance d'une cuve remplie de méthanol (solvant) afin que l'absorbance mesurée ultérieurement corresponde à l'absorption de **T** et **C** seulement.

H.4.4. Le chauffage permet d'accélérer la réaction pour atteindre plus vite l'état final caractérisé par une absorbance constante.

H.4.5. Soit $[C]_0$ la concentration initiale en **C**

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[C]}{dt} &= k [C] & A &= \ell [\varepsilon_C [C] + \varepsilon_T [T]] \\
 \ln \frac{[C]}{[C]_0} &= -k t & A &= \ell [\varepsilon_C [C] + \varepsilon_T ([C]_0 - [C])] \\
 [C]_0 &= [C] + [T] & A_0 &= \ell \varepsilon_C [C]_0 \\
 & & A_\infty &= \ell \varepsilon_T [C]_0 \quad \text{réaction supposée totale}
 \end{aligned}$$

On en déduit

$$\begin{aligned}
 A - A_\infty &= \ell (\varepsilon_C - \varepsilon_T) [C] \\
 A_0 - A_\infty &= \ell (\varepsilon_C - \varepsilon_T) [C]_0 \\
 \ln \frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty} &= -k t
 \end{aligned}$$

$\ln(A - A_\infty)$ est une fonction affine de t .

On trace $\ln(A - A_\infty)$ en fonction de t ou on fait une régression linéaire entre $\ln(A - A_\infty)$ et t .

Coefficient de corrélation : $|r| = 0,99972 \simeq 1$, $\ln(A - A_\infty)$ est bien une fonction affine de t , la réaction peut bien être d'ordre 1 par rapport C .

Le coefficient directeur est $-7,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$: $k = 7,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

H.4.6. En italique et en gras les parties évaluées par le professeur (évaluation formative EF).

Objectif de la séance de travaux pratiques : vérifier la valeur de la masse de permanganate de potassium contenu dans les sachets vendus en pharmacie (0,25 g).

Étapes du protocole.

1. Réalisation du spectre d'une solution de permanganate de potassium de concentration $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les élèves disposent d'une notice d'utilisation du spectrophotomètre et sont guidés. Le spectre peut être fait par le professeur et donné directement aux élèves.

2. **Choix de la longueur d'onde pour réaliser le dosage par étalonnage. (EF)** ($\lambda = 525 \text{ nm}$)

Appeler le professeur.

3. Mesure de la masse de permanganate de potassium contenu dans le sachet.

Appeler le professeur.

4. Dissolution du permanganate de potassium

Préparation de la solution S_1 : dissoudre le permanganate de potassium pré-pesé dans une fiole jaugée de 100,00 mL.

Appeler le professeur.

Préparation de la solution S_2 : diluer 100 fois la solution S_1 dans une fiole jaugée de 500,00 mL.

Quelle pipette jaugée faut-il utiliser pour prélever la solution S_1 ? (EF)

Appeler le professeur.

5. Réalisation d'une gamme étalon.

Réaliser la gamme étalon en utilisant une solution-mère de permanganate de potassium de concentration $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On prélève la solution mère avec une éprouvette graduée et les solutions filles sont préparées dans des fioles jaugées de 50,00 mL. Les volumes prélevés sont notés V_0 et C_0 est la concentration des solutions filles.

C_0 en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
V_0	5				
A					

Compléter la deuxième ligne du tableau après avoir justifié le premier volume donné. (EF)

6. Après avoir fait le zéro du spectrophotomètre avec de l'eau distillée, mesurer l'absorbance A de chacune des solutions filles. Garder la même cuve, la rincer avec la solution dont on veut mesurer l'absorbance et manipuler du plus dilué vers le plus concentré.

7. Utiliser un tableur et tracer la courbe d'étalonnage $A = f(C_0)$. **Choisir le modèle le mieux adapté pour modéliser la courbe obtenue. (EF)**

8. Mesurer l'absorbance de la solution S_2 .

9. **En déduire la concentration C_2 de la solution S_2 en ions permanganate. (EF)**

10. **Déterminer la concentration C_1 de la solution S_1 et en déduire la masse m de permanganate de potassium contenu dans le sachet. (EF).**

11. **Conclure en donnant la précision de ce titrage. (EF)**

Conclusion : l'évaluation formative porte sur sept points et sera la même que le professeur parte au départ d'un solide ou d'une solution.

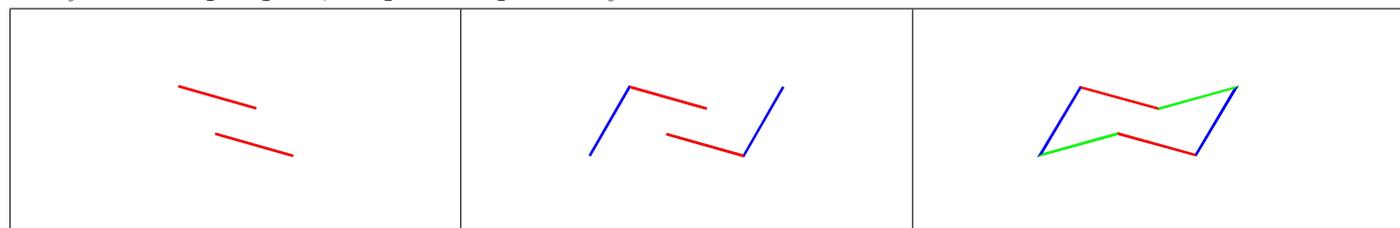
Deuxième partie - Molécules des îles et d'ailleurs...

I. Ambre et autres parfums

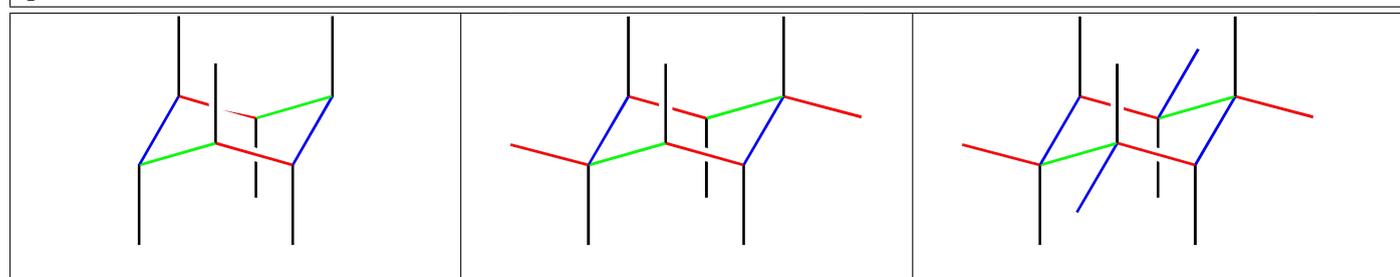
I.1.1. On présente un modèle moléculaire d'un cyclohexane, les carbones sont de géométrie tétraédrique, d'où des angles de 109,5 degrés.

On montre que les liaisons du cycle sont 2 à 2 parallèles.

Le cycle n'est pas plan, on place le plan moyen horizontalement.

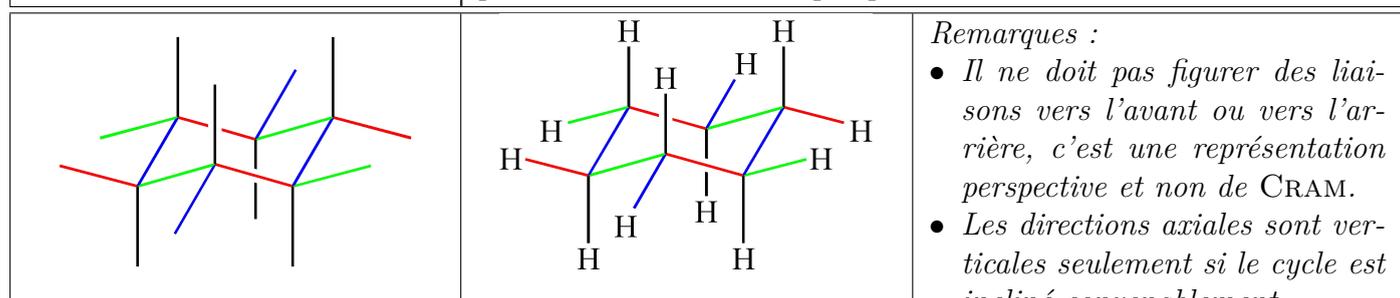


Le cycle est tracé, on peut s'aider d'un quadrillage, il est impératif de bien préciser les liaisons parallèles entre elles.



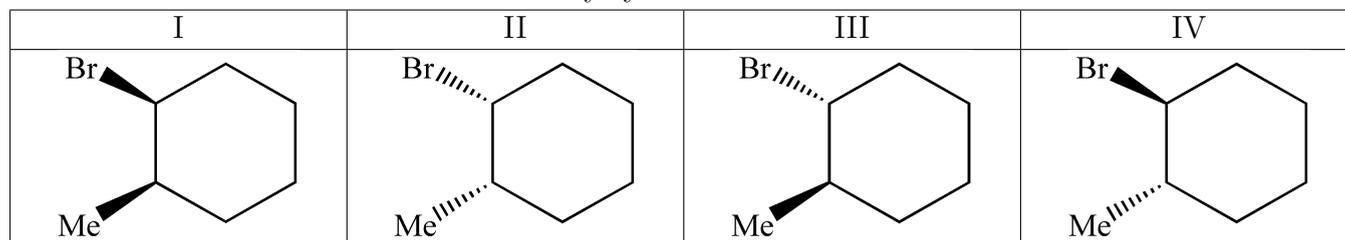
On représente les liaisons axiales, elles sont verticales, elles pointent en alternance vers le haut ou vers le bas.

On représente les directions équatoriales : elles sont parallèles à une liaison du cycle non contiguës au carbone qui les porte, si la direction axiale pointe vers le haut, alors la direction équatoriale pointe vers le bas et réciproquement.



On termine en précisant les atomes d'hydrogène.

I.1.2. Stéréo-isomères du 1-bromo-2-méthylcyclohexane :



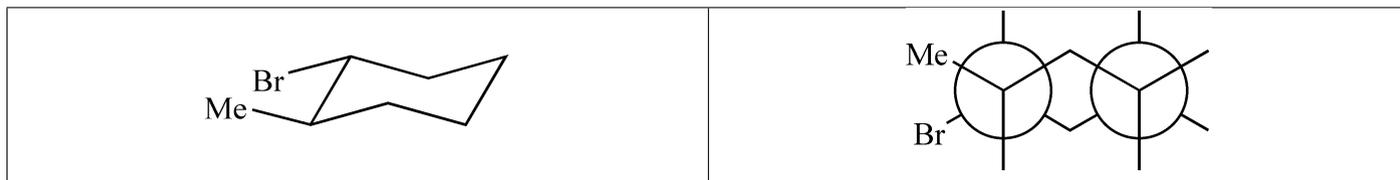
Entre I et II relation d'énantiométrie, de même entre III et IV.

Les autres relations sont de diastéréoisométrie.

I.1.3. C n° 1 : Br > C²(C, C, H) > C³(C, H, H) > H

C n° 2 : C¹(Br, C, H) > C³(C, C, H) > C(H, H, H) > H

Le stéréoisomère (1*R*, 2*R*) est le III.

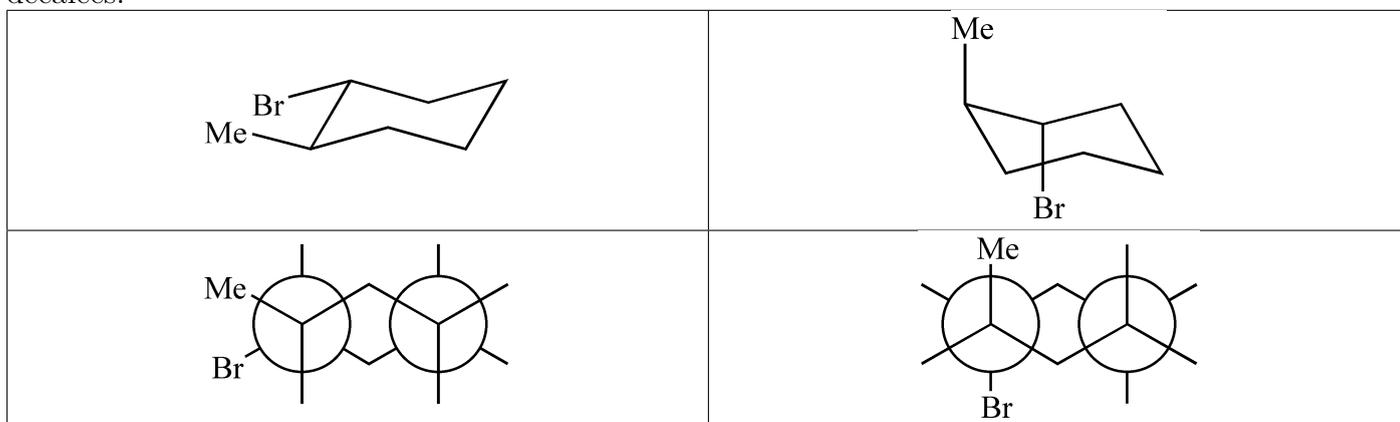


Remarque : il faut projeter dans la direction définie par la liaison entre les carbones C^1 et C^2 pour que les substituants soient sur les carbones pour lesquels la projection de NEWMAN montre les directions des substituants.

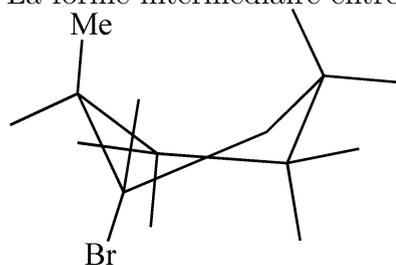
I.1.4. Il n'y a que des liaisons simples, il y a **libre rotation** autour des liaisons. On peut ainsi changer de **conformation**.

Comme on l'a vu pour le butane, il y a des conformations décalées et des conformations éclipsées. La répulsion entre les électrons de liaison est moindre quand la conformation est décalée.

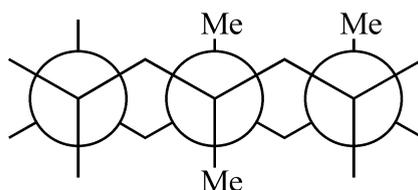
Grâce à des modèles moléculaires, on montre que pour un cyclohexane, il y a deux conformations décalées.



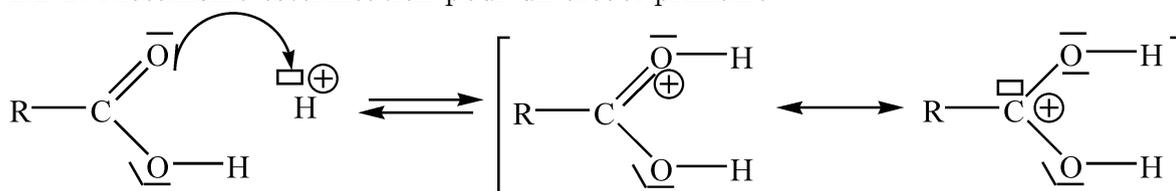
La forme intermédiaire entre les deux est une forme croisée.

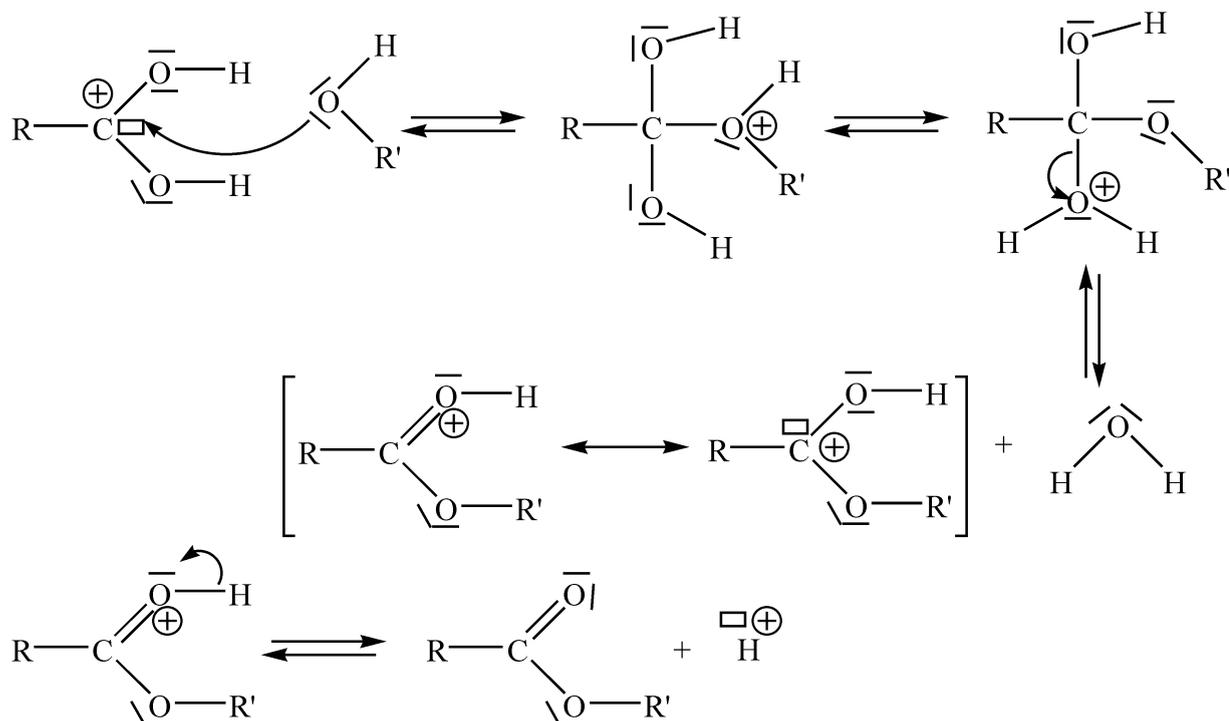


I.1.5. Décane substituée en représentation de Newman :



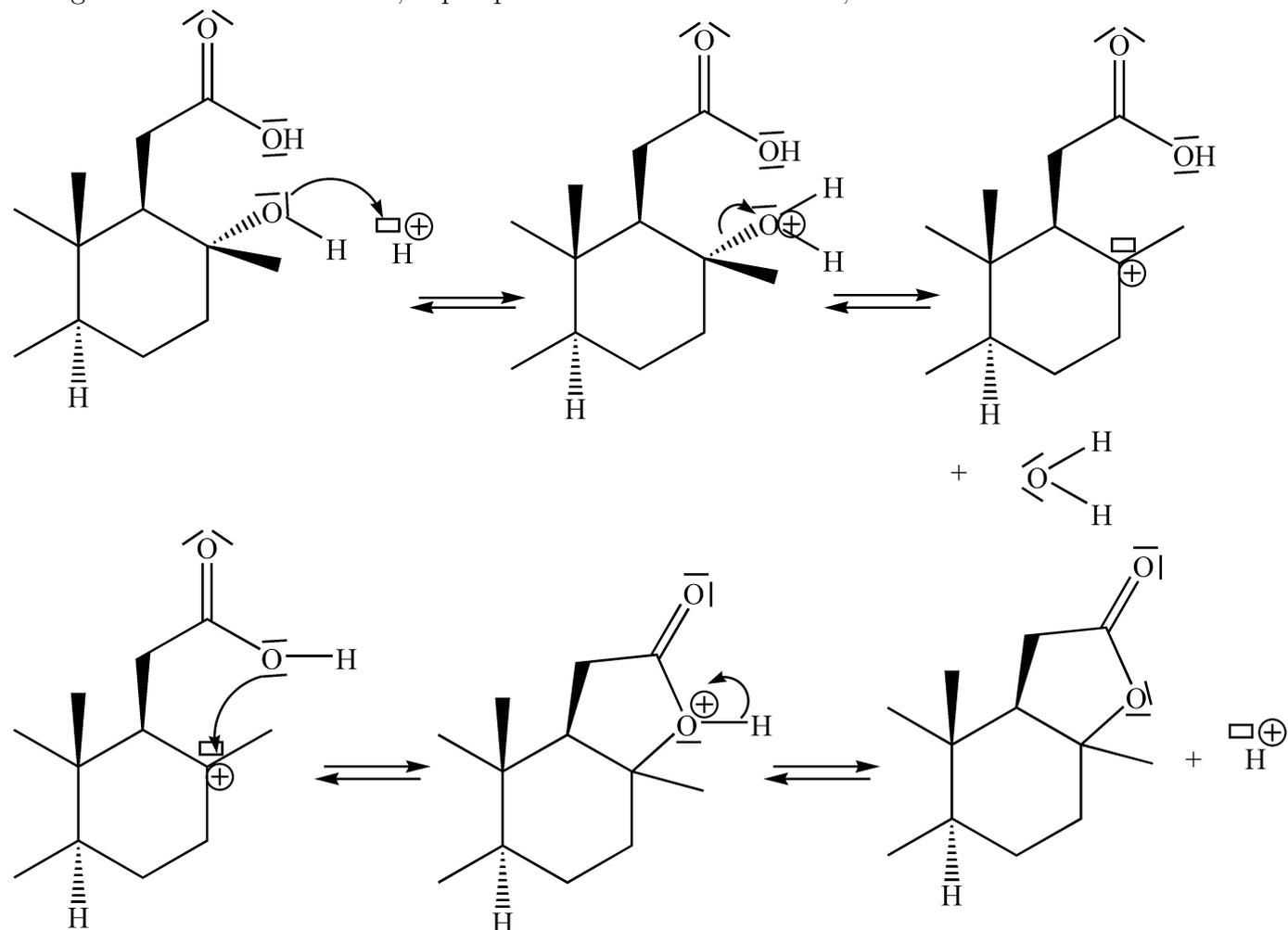
I.2.1. Mécanisme estérification pour un alcool primaire :





I.2.2. Le carbone de la fonction alcool initiale a « perdu » sa configuration, ceci est incompatible avec le mécanisme précédent dans lequel la liaison C–O de l'alcool n'est pas touchée.

Il s'agit ici d'un alcool tertiaire, lequel peut donner un carbocation, le mécanisme est alors le suivant :



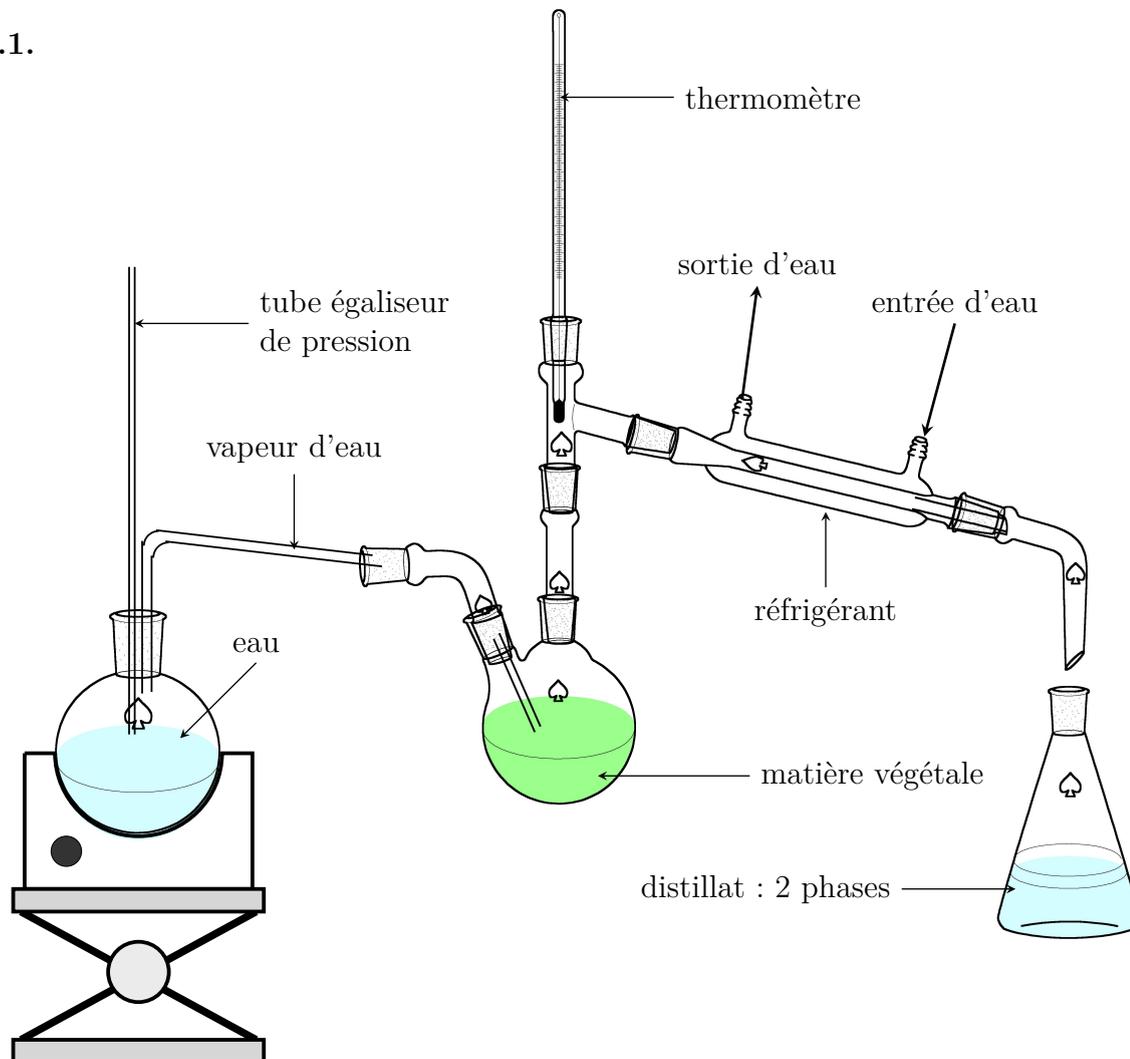
Il y a planéité au niveau du carbocation intermédiaire, on obtient les deux diastéréo-isomères.

I.3.1. Un réactif permettant la réduction d'une fonction ester est le tétrahydruroaluminat de lithium (LiAlH₄) en solution dans l'éthoxyéthane anhydre, une hydrolyse acide est ensuite nécessaire.

I.3.2. **D** et l'ambrox sont deux diastéréo-isomères, leurs températures de changement d'état sont différentes ainsi que leurs solubilités. Selon leur état physique, on peut les séparer par cristallisation fractionnée, distillation fractionnée, chromatographie sur colonne.

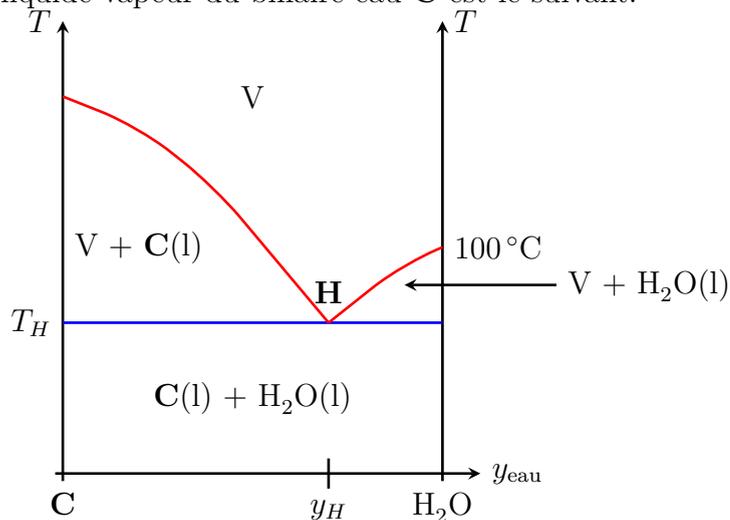
J. Parfums à odeur florale

J.1.1.



Le distillat comporte deux phases : une phase contient de l'eau, l'autre le ou les produits organiques extraits.

J.1.2. Soit **C** la substance entraînée, elle n'est pas miscible à l'eau à l'état liquide. Le diagramme liquide-vapeur du binaire eau-**C** est le suivant.



La vapeur d'eau (à 100°C) arrive dans le ballon contenant **C**, elle chauffe le milieu, il y a ébullition. La vapeur formée a une température T_H et une fraction molaire en eau y_{eau} , cela correspond à l'hétéroazéotrope (**H** sur le diagramme). La vapeur monte puis passe dans le réfrigérant où elle est refroidie en liquide, il y a démixtion de celui-ci en deux phases liquides pures (eau et **C**).

T_H est inférieure à 100°C, quand la vapeur ne contient plus de **C**, la température monte à 100°C, on peut arrêter l'entraînement.

J.1.3.1. Le but visé par cette partie du programme est de montrer qu'un médicament générique et un médicament « princeps » contiennent un même principe actif mais se différencient par leur formulation.

Cette manipulation s'inscrit dans la partie du programme « espèces chimiques naturelles et synthétiques ».

J.1.3.2. Pour un montage à hydrodistillation, on chauffe directement la décoction aqueuse de la matière végétale pour extraire l'huile essentielle.

J.1.3.3. Les huiles essentielles extraites sont composées de molécules possédant souvent des doubles liaisons C=C et des fonctions oxydables (aldéhydes, alcools primaires ou secondaires, ...). Ces molécules ont souvent des températures d'ébullition élevées. Ainsi, si on réalise une distillation fractionnée, le chauffage intense détruira ces molécules relativement fragiles.

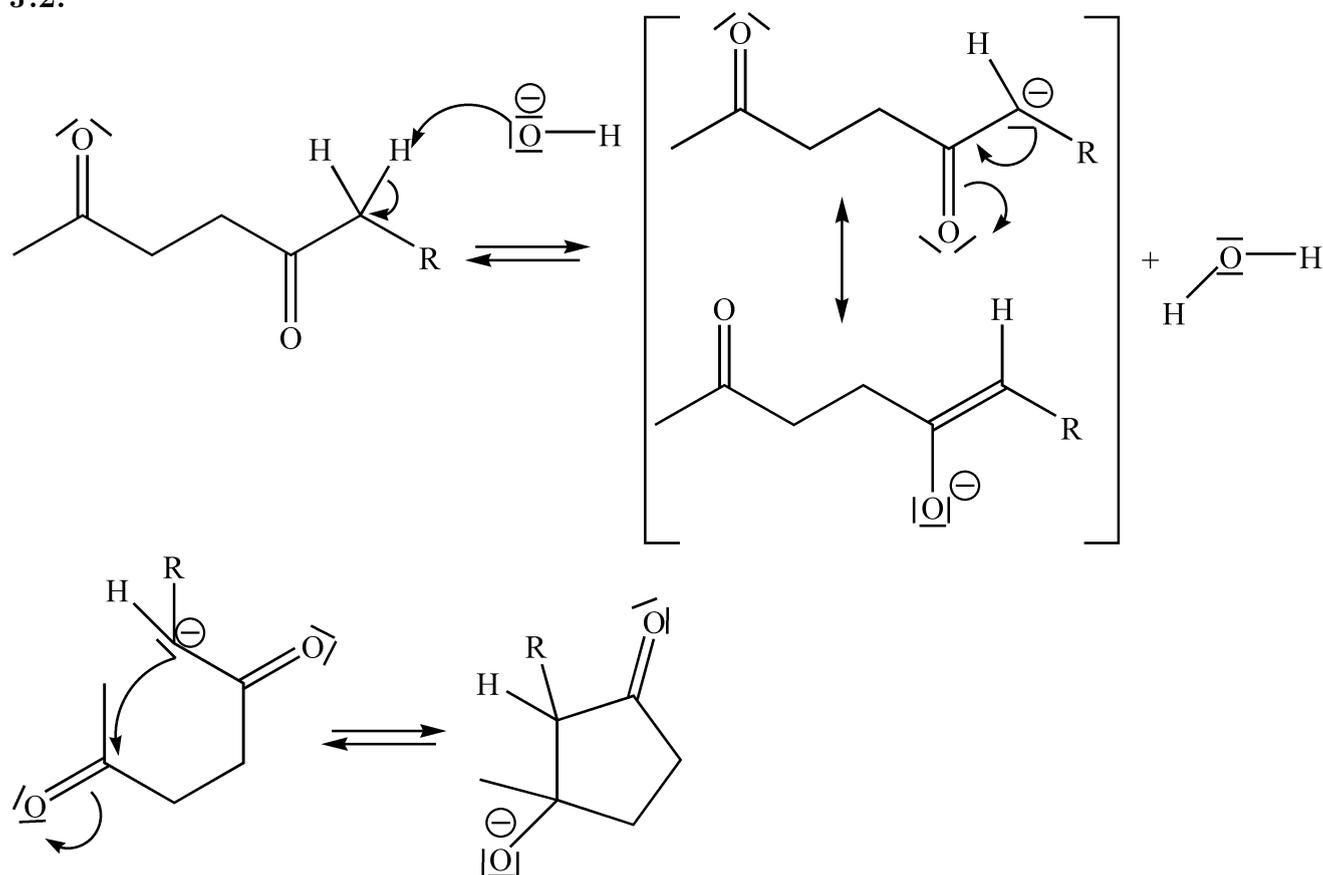
Par contre, l'hydrodistillation maintient une température inférieure à 100 °C et protège les molécules que l'on doit extraire.

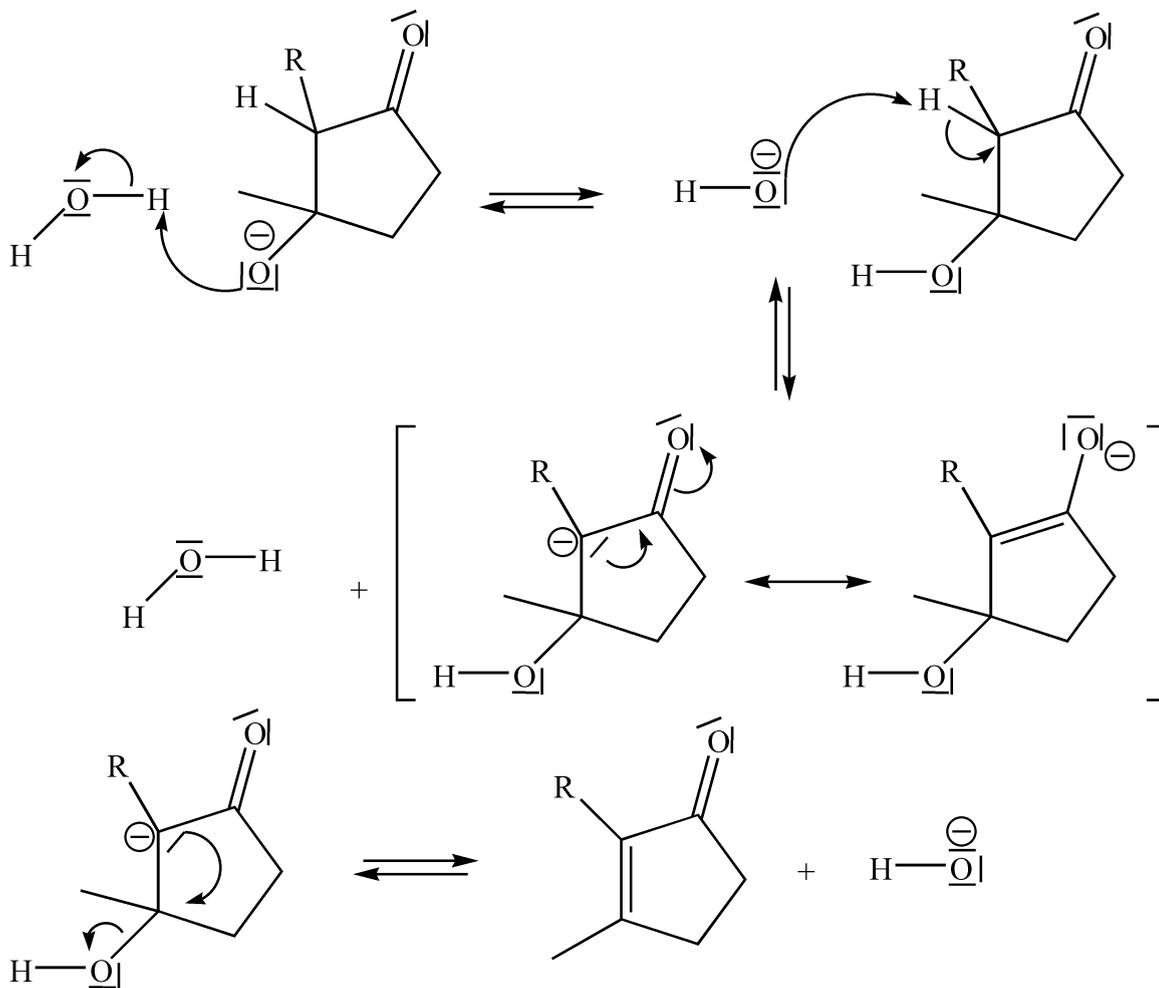
J.1.3.4. Après avoir mis les principes actifs du suppositoire en solution, le professeur peut proposer à ses élèves de réaliser une chromatographie sur couche mince.

La cuve de chromatographie doit être saturée en vapeur d'éluant. Les élèves devront faire quatre dépôts sur la plaque : la substance de référence (l'eucalyptol en solution), l'huile essentielle et la solution extraite du suppositoire.

Après élution, séchage et révélation, deux taches devront être à la même hauteur que celle de la référence.

J.2.





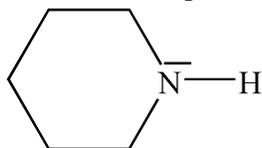
J.3.1. Conditions de sécurité :

- port de la blouse et des lunettes de sécurité ;
- manipulation sous la hotte ;
- port de gant pour la manipulation des produits (lors des prélèvements) ;
- aucune flamme.

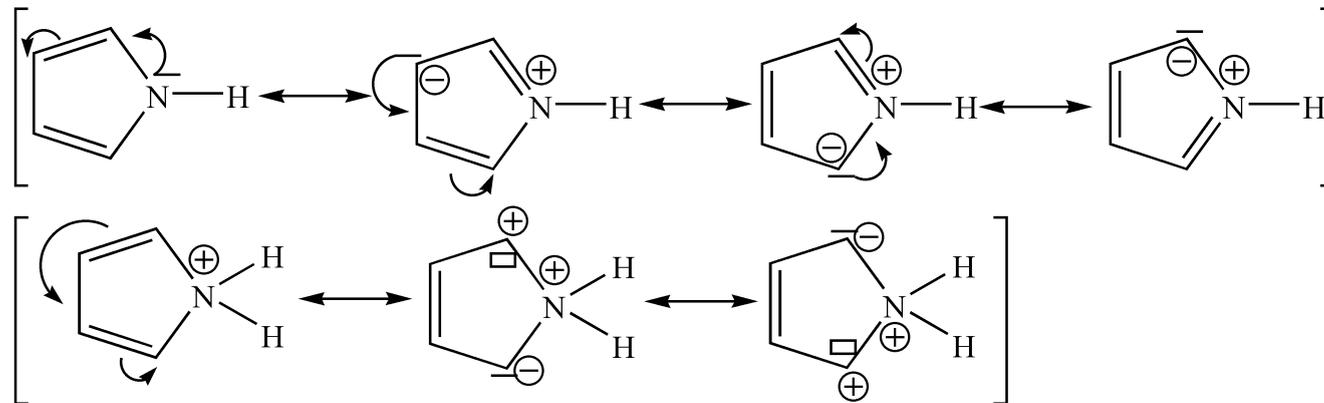
J.3.2. Rôle et intérêt du chauffage à reflux :

- permet de porter à ébullition, sous pression atmosphérique, sans perte de matière ;
- l'élévation de température permet d'accélérer la réaction.

J.3.3.



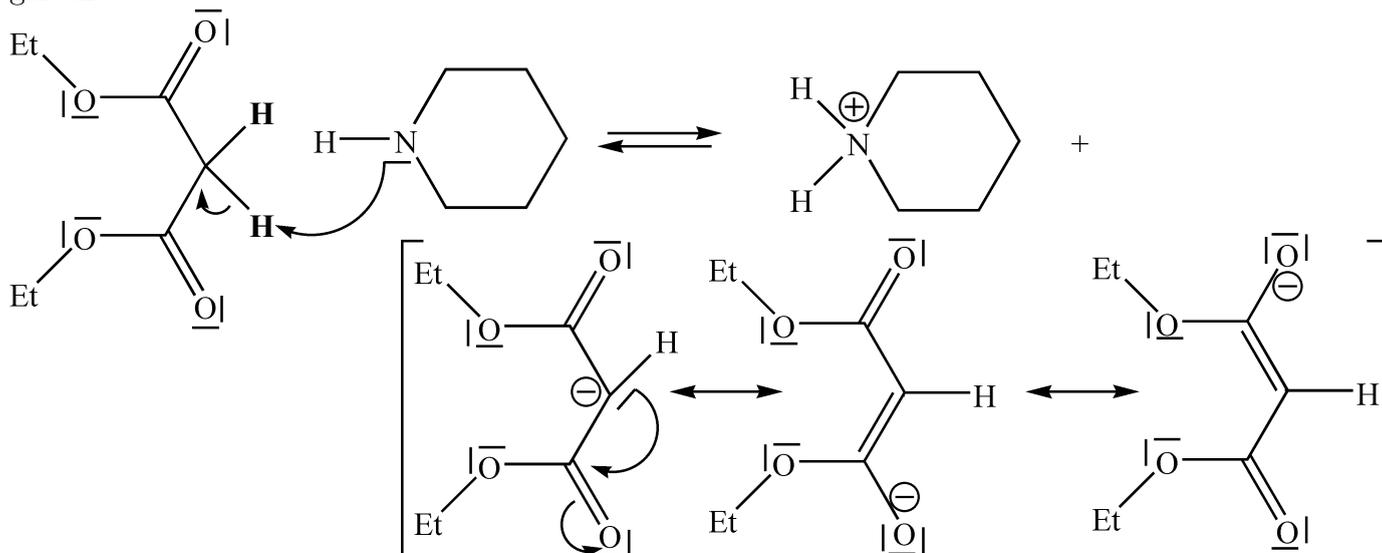
La pipéridine porte un doublet non liant sur l'atome d'azote, cela lui confère des propriétés de base. Elle est plus basique que le pyrrole pour lequel le doublet non liant est impliqué dans une conjugaison. De plus, l'acide conjugué du pyrrole n'est pas aromatique, il est donc bien moins stable que le pyrrole (composé aromatique).



J.3.4. Nom trivial : malonate d'éthyle.

Atomes d'hydrogène mobiles en α des 2 groupes $\text{C}=\text{O}$. La base conjuguée est stabilisée par conju-

gaison :



J.3.5.1.

Constituant	P	B	T
État initial	$n_P = 0,035 \text{ mol}$	$n_T = 0,033 \text{ mol}$	0
B est le réactif en défaut			
État final après traitement	?	?	$n_T = 0,028 \text{ mol}$

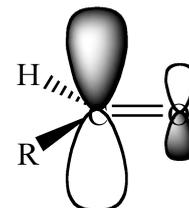
Le rendement est $r = \frac{0,028}{0,033} = 0,84$, c'est-à-dire 84 %.

J.3.5.2. Le taux d'avancement final se réfère à la quantité de produit synthétisée au cours de la transformation associée à la réaction chimique. Le rendement prend en compte la quantité de produit finalement obtenue après les différentes étapes d'extraction au cours desquelles du produit est inévitablement perdu. On ne peut pas confondre le taux d'avancement final et la valeur du rendement.

J.3.6. La réaction d'un nucléophile sur un aldéhyde est une addition nucléophile.

L'interaction prépondérante entre les orbitales frontières à considérer est celle entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (HO) de **N** (nucléophile) et la plus basse orbitale moléculaire vacante (BV) de **A** (électrophile).

L'OA $2p_z$ de l'atome de carbone contribue plus à la BV de **A** que l'OA $2p_z$ de l'atome d'oxygène. Le recouvrement entre les OF sera plus grand si **N** attaque sur l'atome de carbone.



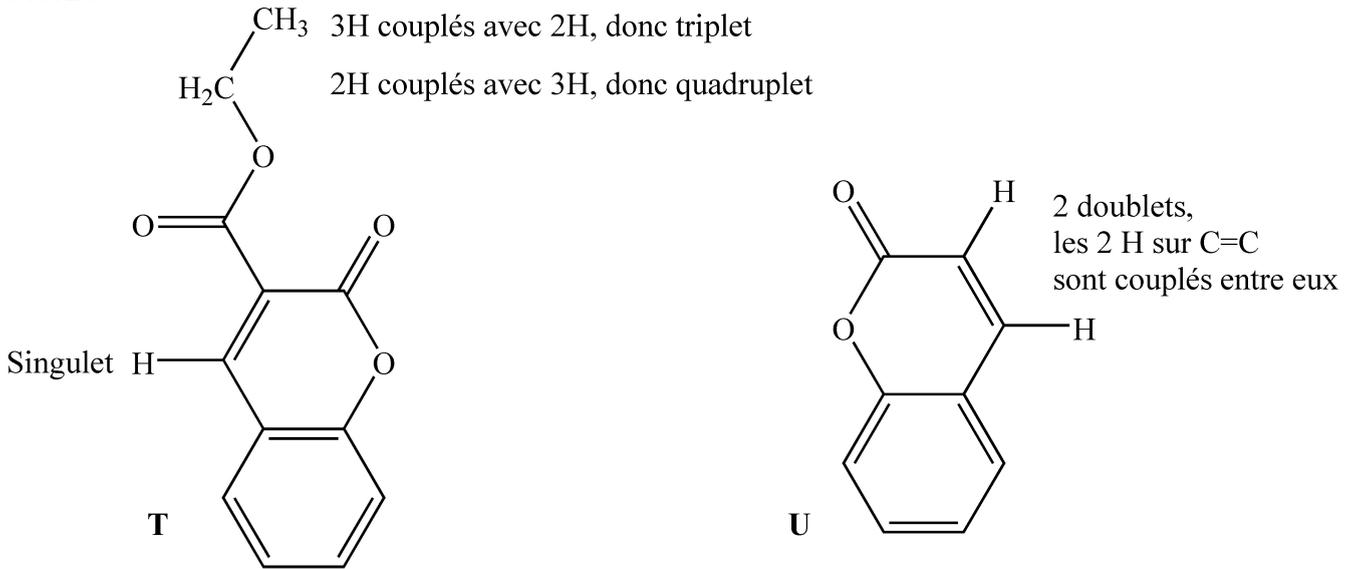
J.3.7. Purification par recristallisation.

J.3.8. Saponification de la fonction ester (hydrolyse basique à chaud), suivie d'une acidification du milieu.

La molécule présente une autre fonction ester (lactone) qui ne doit pas être hydrolysée.

J.3.9. Il s'agit d'une décarboxylation.

J.3.10.

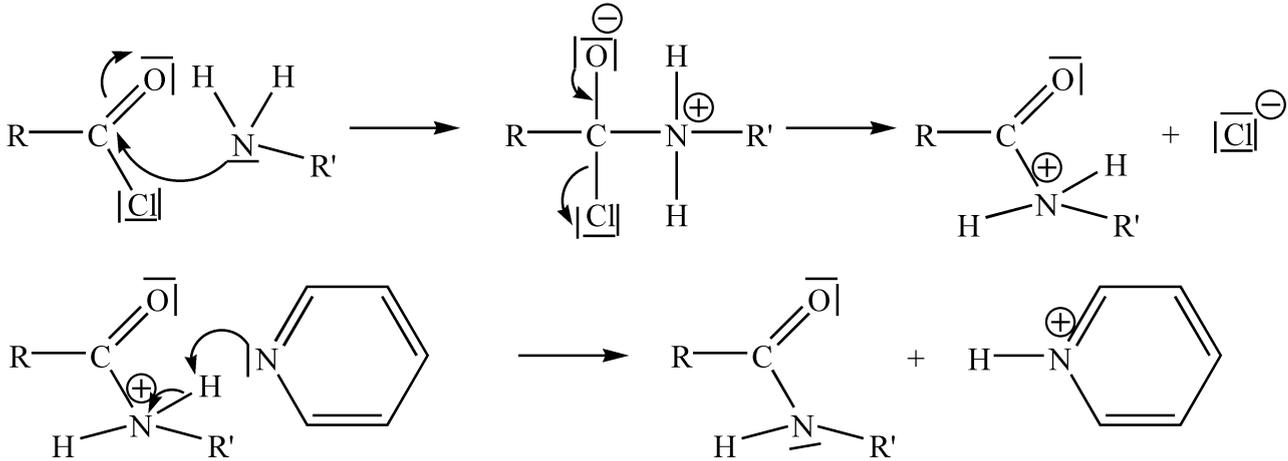


Les noyaux d'hydrogène sur le noyau aromatique donnent des multiplets semblables pour **T** et **U**.

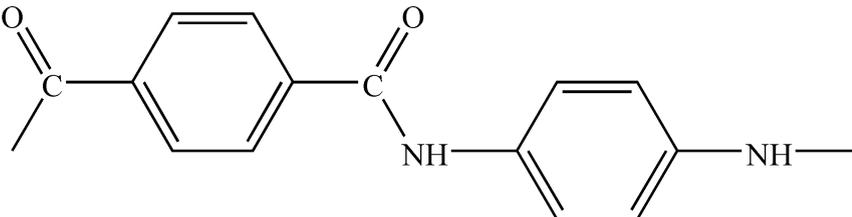
Troisième partie - Des polymères pour voguer d'île en île

K. La réaction de polymérisation

K.1. On ajoute une base comme la pyridine ou une amine tertiaire.



K.2. Motif du PPD-T :



K.3. Les fonctions amine et chlorure d'acyle réagissent entre elles de la même façon que celle décrite entre une monoamine et un monochlorure d'acyle, le mécanisme se réalise entièrement pour chaque condensation. Il s'agit bien d'une polymérisation par étapes.

K.4. Le degré moyen de polymérisation est le rapport entre le nombre de macromolécules et le nombre de motifs de l'échantillon, c'est donc le nombre moyen de motifs par chaîne macromoléculaire.

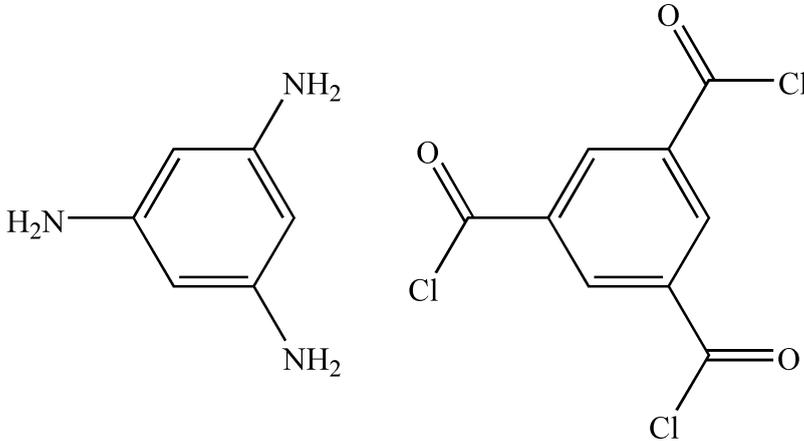
K.5. Pour une polymérisation par étapes, dès le début de la réaction, le nombre de monomères restant en solution chute, mais il faut que le taux d'avancement soit presque à son maximum pour que le degré moyen de polymérisation devienne élevé.

Le degré moyen de polymérisation reste faible tant que le taux d'avancement n'est pas très proche

de 1.

K.6. Les deux monomères sont de fonctionnalité 2, il ne peut se créer de ramification, le polymère est linéaire.

K.7. Pour obtenir un polymère réticulé, il faut ajouter un monomère de fonctionnalité au moins égale à 3, de formule chimique proche de l'un des deux monomères, comme par exemple :



L. Les propriétés du PPD-T

L.1. On soumet un échantillon de longueur initiale ℓ_0 et de section S à une force de module F pour l'allonger. Le module d'YOUNG est le coefficient directeur de la tangente à l'origine de la courbe donnant $\frac{F}{S}$ en fonction de l'allongement relatif $\frac{\ell - \ell_0}{\ell_0}$.

Le module d'YOUNG est aussi nommé module d'élasticité, comme il est élevé, cela signifie qu'il présente une bonne résistance à l'allongement.

L.2. Du fait des noyaux aromatiques sur la chaîne principale, la mobilité est très réduite, la transition vitreuse qui correspond à une mobilité accrue des chaînes nécessite un important apport d'énergie thermique : la température de transition vitreuse du kevlar est nettement plus élevée que celle du polyamide 6,6 :

Kevlar : $T_v = 360^\circ\text{C}$ PA 6,6 : $T_v = 20^\circ\text{C}$

L.3. Le PPD-T est fortement cristallin : chaînes d'une grande régularité pouvant s'organiser en lamelles.

L.4. L'importante reprise d'humidité est due aux fonctions amide : les atomes d'azote et d'oxygène peuvent former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau.

9. Rapport relatif à la composition de chimie

La composition de chimie traitait de l'exploitation de ressources présentes dans les îles, c'est-à-dire dans des milieux fragiles pour lesquels des mesures de protection sont nécessaires.

Une première partie abordait de nombreux thèmes de chimie générale choisis dans la chimie du nickel et du cobalt. La chimie organique proposée dans la deuxième partie s'intéressait à l'extraction et à la synthèse de molécules odorantes. Le problème se terminait par un clin d'œil à la navigation maritime à travers l'étude d'un polymère utilisé pour les coques et les voiles de bateaux.

Comme les années précédentes, de nombreuses questions, voire des parties entières, étaient consacrées aux pratiques pédagogiques soit en rapport direct avec des points des programmes du collège et du lycée, soit pour permettre aux enseignants de montrer leurs qualités dans l'art d'expliquer. L'ensemble représentait environ un quart du barème.

Observations générales

Sur l'ensemble des copies, toutes les questions ont été abordées. Les meilleures copies sont celles de candidats ayant abordé complètement plusieurs sous-parties du problème. Les candidats qui passent rapidement d'une question à l'autre en donnant certes de nombreuses réponses mais très partielles obtiennent très rarement des notes convenables : le « grapillage » n'est pas une bonne démarche...

Cet effort de fond dans la recherche de réponses aux questions posées doit s'accompagner d'un effort de forme dans la présentation des résultats. Une telle attitude, exigible chez un enseignant, est manifeste dans certaines copies mais de nombreux candidats gagneraient à rédiger avec rigueur, soin, précision et concision.

Le jury est bien conscient de la longueur du sujet et précise qu'il n'était pas nécessaire de tout traiter pour obtenir une très bonne note. Notons que des candidats ont obtenu la note maximale de 20/20 à cette épreuve de chimie et qu'un nombre significatif de candidats possède un niveau de connaissances très satisfaisant.

Observations particulières

Chimie générale

Les thèmes abordés étaient les suivants : procédé hydrométallurgique d'extraction du nickel et du cobalt (extraction liquide-liquide), cristallographie, électrochimie (électrolyse et étude de la corrosion), dosage des ions nickel (II) par complexométrie, thermodynamique d'un équilibre entre deux oxydes de cobalt, cinétique (catalyse et détermination d'un ordre de réaction par spectrophotométrie).

A. Du minerai à l'oxyde de nickel et au carbonate de cobalt par hydrométallurgie

Une des premières questions était consacrée à la recherche d'un intervalle de pH permettant la non-précipitation de deux hydroxydes et la précipitation quasi-totale d'un autre hydroxyde. La plupart des candidats expriment bien la condition de non-précipitation, mais confondent début de précipitation d'un sel et précipitation de 99 % du cation correspondant, lequel a alors une concentration résiduelle égale à 1 % de la concentration initiale.

Venait ensuite une question sur la mise en œuvre, en classe de cinquième, de la démarche d'investigation dans le cas de la filtration et de la décantation. Cette question a été largement traitée et la plupart des candidats ont compris ce qui était attendu. Cependant, les niveaux de réflexion demandés par les enseignants à leurs élèves se sont révélés très variés allant de la simple séparation des feuilles de thé de l'eau, à la mise en place de la purification de l'eau modélisant une usine de traitement. Des candidats, en nombre non négligeable, confondent eau limpide, eau pure et eau potable. D'autre part, la démarche d'investigation comporte les phases d'acquisition, de structuration et d'opérationnalisation des connaissances : une activité de réinvestissement des connaissances était attendue.

Les questions sur l'équilibre d'un agent extractant entre deux phases (aqueuse et organique) ont été très mal traitées. L'étude de l'équilibre entre l'agent et son dimère ne présentait aucune difficulté dès lors que l'on n'oublie pas le « 2 » devant HA dans l'équation de la réaction étudiée. Grâce aux concentrations en phase aqueuse des ions cobalt (II) et nickel (II) en solution, il était demandé de déduire la constante d'un des deux équilibres. Si seule une constante était demandée, il ne fallait pas oublier que les deux équilibres coexistaient. En outre, il fallait écrire des équations de conservation de la matière, c'est-à-dire en terme de quantité de matière et non de concentration, les espèces n'étant pas toutes dans la même phase.

Pour terminer cette partie, il fallait justifier la « dés-extraction » en milieu acide, cette étape ne peut pas être expliquée par des considérations générales sur les affinités avec l'eau des cations, car alors il n'y aurait pas eu d'extraction possible à la question précédente. Il s'agissait simplement d'un déplacement d'équilibre lié à la concentration en ions oxonium.

B. Nickel à l'état solide

Cette partie traitait de la structure cristallographique du nickel et de l'étude des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques. Elle a été bien traitée par de très nombreux candidats. Cependant des erreurs de calcul ont malheureusement compromis la réussite d'un nombre non négligeable.

C. Dépôt électrolytique de nickel

L'électrolyse d'une solution d'ions nickel (II) se faisant en milieu acide, l'influence du pH était d'abord analysée afin de montrer qu'à côté de la réduction des ions nickel, la réduction des ions H^+ demeurait. Ceci donnait sens à la détermination d'un rendement faradique : le courant cathodique est la somme de deux courants de réduction. La densité de courant donnée par la relation indiquée dans l'énoncé correspondait seulement à la réduction des ions nickel. De nombreux candidats confondent la surtension (différence entre le potentiel de l'électrode (la cathode ici) et le potentiel de Nernst du couple oxydant-réducteur en jeu) et la surtension minimale correspondant à l'observation d'un courant non nul.

D. Protection contre la corrosion

L'étude de la corrosion d'un alliage était analysée grâce aux courbes de polarisation. Il fallait reconnaître d'un côté la réduction de l'agent oxydant (l'eau en milieu acide, c'est-à-dire les ions H^+), de l'autre l'oxydation de l'alliage. Lorsque le potentiel augmente un phénomène de passivation est observé. Ce phénomène a été reconnu par un nombre important de candidats. Cependant, très peu nombreux sont les candidats qui ont su illustrer la passivation par une expérience de cours.

E. Dosage des ions nickel (II) par l'EDTA

Un dosage indirect des ions nickel (II) par l'EDTA était étudié. Pour ce dosage, la totalité des ions nickel est transformée en complexe par ajout d'une quantité connue d'EDTA, l'excédent d'EDTA étant dosé par une solution titrée d'ions magnésium. L'équivalence est repérée grâce au virage de l'indicateur de noir ériochrome T. Il était d'abord proposé de justifier les conditions de pH et de donner les changements de couleur observés lors du dosage. Le jury a constaté que de nombreux candidats n'ont pas vu qu'il s'agissait d'un dosage indirect. Pour ceux qui ont compris le dosage, les couleurs indiquées sont rarement justifiées.

Cette partie a été l'occasion d'introduire plusieurs questions sur les pratiques pédagogiques.

-Tout d'abord sur l'utilisation d'une burette graduée : cet instrument pourtant largement utilisé dans les salles de travaux pratiques des lycées n'est pas, loin s'en faut, toujours bien connu. Ainsi, très peu de candidats indiquent que la mention « Ex » portée sur la burette signifie que le volume lu est le volume délivré donc à l'extérieur. Quant aux conseils donnés pour l'utilisation, il est absolument nécessaire de préciser qu'il faut rincer la burette à l'eau distillée, puis avec la solution, qu'on la remplit au-dessus du niveau 0, qu'il faut éliminer les bulles d'air et enfin d'expliquer comment faire la lecture du volume.

-Traitement statistique des résultats obtenus en séance de travaux pratiques en terminale lors d'un dosage direct d'une solution d'ions magnésium : il n'y avait aucune interprétation à faire du dosage (les résultats étaient donnés), mais simplement à proposer un protocole permettant de faire prendre conscience aux lycéens de la notion d'incertitude des mesures. Tout d'abord, il fallait remarquer que pour une étude statistique pertinente, les instruments utilisés doivent tous être identiques : il convenait ainsi d'éliminer les résultats obtenus soit avec une éprouvette, soit avec une pipette jaugée de 20,0 mL (même si celle-ci semblait plus adaptée à l'obtention d'une meilleure précision). Une moyenne des résultats gardés constitue l'étape suivante. L'incertitude est obtenue à partir de l'écart-type s_{n-1} de la distribution. Certes, on peut affirmer que les coefficients de STUDENT ne sont pas au programme de terminale, on peut alors proposer un écart-type de $2 s_{n-1}$. Toutefois, l'énoncé rappelait que la largeur de l'intervalle de confiance à 95 % est proportionnelle au facteur $t_{95/n}^{1/2}$ et il est toujours permis de faire découvrir les méthodes utilisées pour donner l'incertitude figurant sur les instruments utilisés dans les salles de TP des lycées.

F. Équilibre entre deux oxydes de cobalt

L'équilibre entre deux oxydes de cobalt était présenté. Dans la première question, il fallait montrer que si l'enthalpie standard de réaction était indépendante de la température alors l'entropie standard de réaction l'était aussi. Citer l'approximation d'ELLINGHAM ne peut constituer une justification, c'est l'écriture des relations de KIRCHHOFF qui donne la réponse.

Si de nombreuses copies proposent des réponses satisfaisantes pour le calcul de la pression d'équilibre, le jury a malheureusement souvent constaté des erreurs de signe dans la relation entre l'enthalpie libre standard de réaction et la constante d'équilibre (relation définissant la constante d'équilibre). Cette erreur a eu des conséquences graves sur la suite de cette partie.

La variance est rarement bien définie, la règle de GIBBS ne constitue pas une définition de la variance mais une façon de la calculer.

L'évolution d'un système contenant initialement un des oxydes et du dioxygène, à température constante, pour une diminution du volume était enfin étudiée. Un raisonnement basé sur l'analyse de l'affinité chimique ou sur la

comparaison du quotient réactionnel et de la constante d'équilibre permettait de donner des réponses satisfaisantes. Enfin, des points ont fréquemment été perdus du fait de réponses incomplètes, par exemple, l'expression de la pression en fonction du volume.

G. Catalyse chimique utilisant les ions cobalt (II)

Cette partie était entièrement consacrée à l'analyse d'une séance de travaux pratiques en classe de terminale S, basée sur le protocole donné de l'oxydation des ions tartrate par le peroxyde d'hydrogène, catalysée par les ions cobalt (II).

En préambule, il était demandé de proposer des expériences de cours et de citer des synthèses industrielles illustrant les trois types de catalyse, c'est-à-dire les catalyses homogène, hétérogène et enzymatique et montrant la sélectivité d'un catalyseur. Les réponses complètes ont été assez rares et de nombreux candidats ne connaissent pas d'exemples de synthèses industrielles utilisant des catalyseurs.

Dans un premier temps, il était demandé de donner les réponses attendues de la part des lycéens. Les réponses ont naturellement souvent été satisfaisantes, de fréquentes erreurs ont néanmoins été rencontrées dans l'ajustement de l'équation de la réaction.

Dans un deuxième temps, il fallait donner l'explication que doit fournir le professeur aux lycéens. La réponse a souvent été la même que la précédente, se résumant à « les ions cobalt catalysent la réaction, ils sont régénérés à la fin de la réaction ». Il était attendu une explication basée sur les équations des réactions se produisant successivement dans le milieu (réduction de H_2O_2 par les ions Co^{2+} , puis oxydation des ions tartrate par les ions Co^{3+}), lesquelles réactions étaient plus faciles (rapides) que la réaction directe. Il ne suffit pas qu'une espèce soit régénérée pour qu'elle joue le rôle de catalyseur.

Ensuite venait une question de culture générale : PASTEUR a souvent été reconnu.

Cette partie se terminait en demandant l'explication que doit donner le professeur pour expliquer aux élèves la différence entre le changement d'un réactif ou l'ajout d'un catalyseur pour modifier l'évolution d'un système chimique. Les explications ont fréquemment été confuses. Pour bien expliquer, il est nécessaire de bien comprendre : le catalyseur n'agit que sur la cinétique, le changement d'un réactif joue sur la réactivité et la valeur de l'avancement à l'équilibre. Là encore, de nombreux candidats se contentent de répéter que le catalyseur est régénéré en fin de réaction...

H. Cinétique de l'isomérisation d'un complexe de cobalt

Sur l'exemple de l'isomérisation d'un complexe de cobalt, le suivi d'une cinétique par spectrophotométrie terminait la partie de chimie générale.

Tout d'abord, la structure électronique de l'ion Co^{3+} était demandée. Rappelons que si les orbitales atomiques 4s se remplissent, en vertu de la règle de KLECHKOWSKI, avant les orbitales atomiques 3d, il faut dépeupler les OA 4s en premier, lors du passage à l'ion.

Une question de stéréochimie dans le cas de complexes octaédriques venait. Très rares sont les candidats à avoir proposé des structures convenables pour le complexe *trans* et un des complexes *cis*. Plus rares encore furent ceux qui indiquèrent leur éventuelle chiralité. Rappelons qu'une molécule est chirale si elle est non-superposable à son image spéculaire. Il est donc judicieux de représenter l'image quand, comme dans le cas de l'isomère *cis*, il n'est pas facile de repérer d'éventuels éléments de symétrie.

Avant d'étudier la cinétique, il était demandé de justifier le choix de la longueur d'onde et de rappeler la loi liant absorbance et concentration des solutés. Les spectres fournis des deux complexes montraient clairement qu'à 539 nm, aucun des deux n'avaient une absorbance nulle. Pour la longueur d'onde choisie, l'écart entre les absorbances était maximal, ce qui permettait d'observer une variation importante de l'absorbance totale lors de l'isomérisation. La loi de BEER-LAMBERT s'écrivait en sommant les contributions des deux complexes, lesquels n'avaient pas le même coefficient d'extinction molaire ϵ_λ .

Rappelons aussi, que, pour faire le blanc, on utilise le solvant (qui n'est pas systématiquement l'eau), voire d'éventuels solutés en excès, dont la contribution à l'absorbance ne variera pas avec l'avancement de la réaction.

L'étude de la cinétique a été compromise pour les nombreux candidats qui avaient commis une erreur dans l'expression de l'absorbance.

La dernière question de cette partie était l'occasion pour les candidats de proposer une séance de travaux pratiques en classe de terminale S, spécialité physique-chimie. Le jury a rencontré de nombreuses copies proposant les protocoles classiques réalisés en lycée : dosage de l'eau de DAKIN, détermination de la concentration en ions fer dans un vin par exemple. Si certaines copies sont très précises sur le protocole, beaucoup sont très confuses. Là encore, de nombreux points ont été perdus suite à des réponses incomplètes, par exemple l'absence de proposition d'évaluation formative.

Chimie organique

I. Ambre et autres parfums

Les molécules au parfum ambré présentant un squelette de décaline substituée, cette partie commençait par l'étude de la représentation d'un cyclohexane en perspective et la façon de la présenter à des élèves. Il n'était pas nécessaire de réaliser beaucoup de vignettes, trois pouvaient suffire à condition qu'elles soient bien dessinées, l'utilisation de couleurs pouvait être une aide précieuse. Devaient ainsi apparaître le parallélisme des liaisons carbone-carbone du cycle, les directions axiales (qui ne sont verticales que si le cycle est correctement incliné) dirigées alternativement vers le haut et vers le bas et enfin les directions équatoriales.

Les questions suivantes portaient sur l'analyse stéréochimique d'un cyclohexane disubstitué et ne présentaient pas de difficultés particulières si un minimum de soin était apporté. De nombreux candidats ont perdu des points en oubliant des stéréo-isomères, en ne justifiant pas les classements selon les règles de CAHN-INGOLD-PRELOG, en confondant les représentations perspectives et de NEWMAN...

L'interconversion chaise-chaise qui suivait a été très rarement bien traitée ; là encore, il est difficile d'expliquer, comme on le ferait à des étudiants, quand le phénomène est mal compris : lors de l'interconversion les positions axiales deviennent équatoriales et réciproquement mais l'orientation des substituants (vers le haut ou vers le bas) ne change pas.

La représentation de NEWMAN de la décaline substituée ne présentait pas de difficulté, la représentation perspective ayant été fournie, elle a pourtant rarement été observée.

Après cette première partie consacrée à la stéréochimie, suivait l'étude d'une estérification. Le mécanisme classique de l'estérification en milieu acide entre un alcool primaire et un acide carboxylique est correctement écrit par une minorité de candidats. Rappelons que dans l'écriture des mécanismes réactionnels, les flèches représentent le mouvement d'un doublet d'électrons et partent d'un doublet liant ou non-liant. Il est nécessaire d'indiquer tous les doublets d'électrons appartenant aux atomes impliqués dans la réaction. Il faut mentionner les charges si possible en entourant les signes moins afin qu'ils ne soient pas confondus avec des doublets non liants. Indiquer les lacunes électroniques constitue une aide à la compréhension du mécanisme.

Dans l'exemple proposé dans le texte, il y avait une racémisation d'un carbone asymétrique : le mécanisme ne pouvait pas être celui présenté précédemment. Il fallait donc proposer un mécanisme passant par un carbocation formé à partir de la fonction alcool.

La transformation d'une lactone (ester cyclique) en alcool se fait grâce à une réduction par LiAlH_4 , en milieu anhydre, suivie d'une hydrolyse. Ces deux derniers points ont souvent été oubliés.

Enfin, l'ambrox et son stéréo-isomère étaient représentés, pour savoir s'il était facile de les séparer, il convenait de chercher leur relation d'isomérisation : la configuration d'un seul atome de carbone asymétrique les distinguait, ils étaient donc diastéréo-isomères. Leur séparation était aisée. Les candidats qui ont vu des énantiomères ont perdu un temps précieux à décrire la résolution d'un racémique.

Cette question et le début de cette partie montrent que de nombreux candidats ne maîtrisent pas deux notions fondamentales nécessaires pour la résolution des problèmes de chimie organique : la stéréochimie et l'écriture d'un mécanisme réactionnel.

J. Parfums à odeur florale

Cette partie était largement consacrée aux techniques expérimentales et aux compétences exigibles des lycéens. Pour commencer, le schéma du dispositif d'entraînement à la vapeur d'eau était demandé suivi d'une explication de son principe de fonctionnement.

Le jury a vu un grand nombre de copies donnant le schéma du montage d'hydrodistillation, c'est-à-dire un dispositif reposant sur le même principe mais dans lequel l'eau est introduite dès le début avec la matière végétale et non en continu grâce à un générateur externe de vapeur.

Pourtant, quelques questions plus loin, la différence entre les deux montages était demandée. Certains candidats répondent bien à cette question alors qu'ils ont fait la confusion au début ; que n'ont-ils rectifié leur première réponse !

Le principe de l'entraînement à la vapeur est généralement mal expliqué et le diagramme binaire attendu est très rarement correct.

L'intérêt de l'hydrodistillation par rapport à une distillation est aussi très rarement indiqué : la température atteinte lors d'une hydrodistillation ne dépasse pas $100\text{ }^\circ\text{C}$, ceci permet d'éviter la dégradation de molécules fragiles qui pourraient survenir si elles étaient portées aux températures atteintes lors d'une distillation fractionnée.

Comme illustration de l'extraction d'une substance par de la vapeur d'eau, il était proposé l'analyse d'une séance sur ce thème en classe de seconde.

Pour situer cette séance dans une progression et en expliquer les objectifs **principaux**, il ne suffit pas de recopier presque tout le programme fourni. Certes, la réponse s'y trouve, mais c'est au candidat d'en faire l'extraction et non au jury !

Un grand nombre de candidats a bien proposé de faire réaliser une chromatographie sur couche mince pour terminer la séance.

Après cette partie sur les programmes de seconde, on revenait à une question plus académique portant sur une

réaction liée à la mobilité d'un hydrogène en alpha d'un groupe carbonyle à travers une céto-lisation intramoléculaire suivie d'une crotonisation. Si une fraction non négligeable des candidats a su reconnaître la céto-lisation, plus rares sont ceux qui ont écrit convenablement le mécanisme. Une infime minorité sait écrire le mécanisme de crotonisation de type E_{1CB} : ce mécanisme comporte deux étapes, lors de la première, un hydrogène en alpha de CO et de COH est arraché pour donner la base conjuguée du céto-l, un ion hydroxyde est ensuite éliminé lors de la seconde étape.

Enfin, un protocole expérimental était étudié : la préparation de la 3-carbéthoxycoumarine utilisant du malonate de diéthyle.

Concernant les consignes de sécurité, les réponses présentent un caractère automatique, le port des gants n'est pratiquement jamais commenté alors qu'il n'est pas systématique contrairement à celui des lunettes de sécurité.

L'intérêt d'un chauffage à reflux est bien connu.

La comparaison de la basicité de la pipéridine et de celle du pyrrole a donné lieu à des réponses parfois énigmatiques : peut-être fallait-il commencer par indiquer brièvement ce qui rendait ces molécules basiques.

La justification de la mobilité des atomes d'hydrogène en alpha des groupes COOEt du malonate de diéthyle est rarement donnée : seule la délocalisation des électrons dans la base conjuguée permet de le faire.

Si le calcul du rendement de la synthèse a rarement posé problème, la différence entre le rendement d'une synthèse qui tient compte de l'ensemble des opérations effectuées (extraction, lavage,...) et le taux d'avancement final est généralement inconnue. La plupart des candidats se réfèrent à une différence de grandeur physique, il était pourtant bien écrit « **taux** d'avancement » et non « avancement ».

L'interprétation de la régiosélectivité de l'addition nucléophile grâce aux orbitales frontières n'a pratiquement jamais été traitée.

La recristallisation pour purifier les cristaux est souvent donnée.

Il était ensuite demandé de proposer une suite réactionnelle pour obtenir la coumarine. Le jury a souvent obtenu une réponse incomplète : la saponification d'un ester se fait en milieu basique, il est donc nécessaire de passer en milieu acide pour obtenir l'acide carboxylique.

Rares sont les candidats à remarquer la présence d'une autre fonction ester.

La question portant sur les différences entre les spectres de RMN de deux molécules voisines a été rarement traitée et toujours de façon très incomplète. Certes, il n'était pas attendu de proposer une présentation complète des signaux, cependant, il fallait tout de même indiquer les signaux correspondant aux protons des groupes différents dans les deux molécules.

Chimie des polymères

Cette ultime partie de la composition s'appuyait sur la synthèse et les propriétés d'un polymère, le poly(para-phénylène-téréphtalamide) ou PPD-T.

K. La réaction de polymérisation

Le PPD-T étant un polyamide, le mécanisme de la synthèse d'un amide à partir d'un chlorure d'acyle et d'une amine était demandé. Les problèmes rencontrés dans l'écriture d'un mécanisme réactionnel se retrouvent ici encore. Si la pyridine est souvent proposée, son rôle n'est pas clairement précisé : il était pourtant simple de la faire participer au mécanisme proposé.

Ce qui caractérise une polymérisation par étapes, c'est le fait que chaque acte élémentaire du mécanisme réactionnel est fait pour chaque formation d'une nouvelle fonction amide. Le motif du PPD-T est rarement proposé.

La quasi-totalité des candidats proposant une réponse ignore que dans une polycondensation par étapes, le degré moyen de polymérisation ne devient élevé que lorsque l'avancement est très proche de son maximum. Beaucoup donnent la réponse triviale « le degré moyen de polymérisation augmente avec l'avancement ».

Si de nombreuses copies précisent bien que le polymère est linéaire, rares sont celles qui se réfèrent à la fonctionnalité des monomères. En conséquence, plus rares encore sont ceux qui proposent un monomère permettant une réticulation, il fallait transposer le cas plus connu des résines glycérophtaliques.

L. Les propriétés du PPD-T

Les propriétés du PPD-T étant précisées, on demandait de relier l'une d'entre elles au module de YOUNG après l'avoir défini. La définition correcte a très rarement été donnée, en revanche, la propriété a souvent été trouvée.

Si les réponses aux dernières questions sur la transition vitreuse et le taux de cristallinité ont été données par une importante fraction des copies ayant abordé ces questions, les réponses sont rarement justifiées.

En conclusion de cette partie peu abordée, probablement faute de temps, on peut dire qu'une fois encore des points ont été perdus du fait de réponses non justifiées et d'une maîtrise souvent trop faible de la chimie organique.

Conclusion

Nous rappelons, pour terminer, que le corrigé détaillé de l'épreuve est disponible. Il faut le considérer, avec ce rapport, comme un document de travail permettant aux futurs candidats de se préparer au mieux pour la prochaine

session.

Le jury encourage vivement les candidats à utiliser et valoriser pleinement les compétences qu'ils déploient chaque jour avec leurs élèves !

10. DÉROULEMENT DES ÉPREUVES ORALES

SESSION 2011

Conditions matérielles et généralités

Les épreuves d'admission se sont déroulées au Lycée Saint Louis à Paris du 11 au 17 avril 2011. La délibération du jury et la proclamation des résultats ont eu lieu le 18 avril 2011.

Les candidats admissibles reçoivent une convocation pour une série d'oral, comportant deux épreuves.

La série commence par un tirage au sort le premier jour. Chaque candidat tire un numéro, auquel correspondent deux enveloppes contenant les sujets :

- leçon de physique (coefficient 1) et montage de chimie (coefficient 1)

ou bien

- leçon de chimie (coefficient 1) et montage de physique (coefficient 1)

Ces enveloppes sont ouvertes par le candidat au début de chacune des épreuves qui commencent dès le lendemain du tirage au sort. Lors de la session 2011, les horaires ont été les suivants :

Ouverture du sujet	6 h 00	7 h 20	8 h 40	11 h 30	12 h 50	14 h 10
Début de l'épreuve	10 h 00	11 h 20	12 h 40	15 h 30	16 h 50	18 h 10

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
- 1 h 20 d'épreuve, dont 50 min pour l'exposé d'une leçon ou la présentation d'un 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 ainsi que d'une blouse pour les épreuves de chimie.

A la fin du tirage au sort, les candidats peuvent visiter les bibliothèques et les collections de matériel de physique et de chimie.

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 complet de ce qui est apporté, ainsi

qu'une notice de fonctionnement pour chaque appareil. L'ensemble doit être récupéré le jour de la proclamation des résultats.

Les équipes techniques

Pour le tirage au sort et pour chacune des deux épreuves orales, le candidat est accueilli par une équipe technique constituée de techniciens et de professeurs préparateurs.

L'équipe technique offre aide ou assistance. Elle n'intervient ni dans le choix des expériences qui est de la seule responsabilité du candidat ni dans l'interprétation des résultats obtenus par celui-ci.

➤ **Les techniciens** restent à la disposition du candidat tout au long de l'épreuve pour lui fournir les livres et les appareils dont il a besoin. Ils apportent les indications nécessaires au bon fonctionnement du matériel (sécurité notamment) et participent à la mise en œuvre de celui-ci en effectuant les branchements nécessaires.

Les appareils sont accompagnés d'une notice que le candidat peut consulter.

Les techniciens assistent le candidat dans la prise en main du matériel, en particulier, dans celle des appareils dont la diffusion est récente (spectromètres dits « de poche » ou « USB », flexcam, webcam, tableau numérique, vidéoprojecteurs...) et dans celle des outils informatiques ou numériques. Il est vrai qu'une connaissance minimale de ces derniers est indispensable au candidat. Tous ces outils, qui sont une aide très appréciable pour les expériences, sont en effet d'une utilisation aisée. Néanmoins, il est possible qu'un candidat soit dérouté par un matériel précis auquel il est peu habitué et les techniciens le font alors bénéficier de leur savoir-faire.

Pour les leçons de physique ou de chimie, les techniciens fournissent au candidat une aide sur sa demande et en respectant ses indications. Ils aident à la réalisation des expériences de cours que les candidats ont prévues pour illustrer leur propos.

La situation est différente au montage où il s'agit d'une assistance. En effet, le candidat, qui est évalué notamment sur son habileté expérimentale et ses capacités à effectuer des mesures, doit réaliser lui-même les expériences. Les techniciens l'assistent dans la mise en œuvre des protocoles expérimentaux en particulier lorsqu'il s'agit d'effectuer des mesures répétitives.

➤ **Les professeurs préparateurs** ont pour mission de coordonner les travaux de l'équipe technique dans la préparation de chacune des deux épreuves. Leur rôle est également de veiller au bon fonctionnement des appareils durant la préparation. Ils peuvent proposer du matériel spécifique et, plus généralement, des solutions aux problèmes que les candidats peuvent rencontrer.

➤ **Les équipes techniques** (techniciens et professeurs préparateurs) n'ont pas de contact avec le jury. Celui-ci ignore les conditions dans lesquelles se sont déroulées les quatre heures de préparation.

11. SUJETS DES ÉPREUVES ORALES DE LA SESSION 2011

Les sujets des leçons et montages de physique et de chimie de la session 2011 sont précisées ci-dessous ;

Il est rappelé que :

- les leçons de physique seront à traiter au niveau des classes préparatoires scientifiques ou aux niveaux des deux premières années (niveaux L1 et L2) de la licence de physique ou de la licence de physique-chimie ;
- les leçons de chimie seront à traiter au niveau des classes préparatoires scientifiques ou aux niveaux des deux premières années (niveaux L1 et L2) de la licence de chimie ou de la licence de physique-chimie.

Leçons de physique

Les leçons de physique de la session 2010 sont à traiter au niveau des classes préparatoires scientifiques ou aux niveaux des deux premières années (niveaux L1 et L2) de la licence de physique ou de la licence de physique-chimie.

Le libellé de chaque titre n'implique pas que le candidat traite le sujet de la leçon de manière exhaustive, il lui est cependant demandé d'en présenter les résultats essentiels au niveau requis ; il est invité à justifier les choix faits et à aborder les applications inhérentes au sujet de la leçon.

1. Caractère galiléen approché du référentiel géocentrique et du référentiel terrestre.
2. Énergie mécanique d'un point matériel.
3. Énergie mécanique d'un système matériel.
4. Mouvement dans un champ de forces centrales newtonien.
5. Système isolé de deux points matériels en interaction.
6. Rotation d'un solide autour d'un axe dont la direction est fixe.
7. Actions de contact entre deux solides.
8. Statique des fluides.
9. Dynamique des écoulements parfaits.
10. Premier principe de la thermodynamique.
11. Deuxième principe de la thermodynamique.
12. Machines thermiques.
13. Diffusion thermique.
14. Dipôle électrostatique.
15. Le champ électrostatique.
16. Le champ magnétostatique.
17. Induction électromagnétique : cas d'un circuit fixe dans un champ magnétique dépendant du temps.
18. Induction électromagnétique : cas d'un circuit mobile dans un champ magnétique stationnaire.
19. Énergie du champ électromagnétique.
20. Vibrations transversales sur une corde.
21. Ondes sonores dans les fluides.
22. Ondes dans un milieu dispersif.

23. Rayonnement dipolaire électrique (les composantes du champ électromagnétique rayonné à grande distance seront admises).
24. Réflexion-réfraction d'une onde électromagnétique à l'interface entre deux diélectriques. Lois de Descartes.
25. Miroirs sphériques et lentilles minces.
26. Interférences en optique. Notion de cohérence.
27. Diffraction de Fraunhofer.
28. Réseaux plans en optique.
29. Oscillateur harmonique, avec ou sans amortissement.
30. Résonance.

Montages de physique

Rappel : Chaque candidat a le choix entre deux sujets.

Pour chacun des sujets de la liste ci-dessous, il conviendra de présenter au moins une expérience quantitative menée à son terme et, dans la mesure du possible, de présenter des applications. L'utilisation de l'ordinateur interfacé, pour l'acquisition et le traitement des données expérimentales, est à privilégier.

1. Dynamique newtonienne.
2. Transitions de phase.
3. Ondes acoustiques.
4. Formation des images en optique.
5. Spectrométrie optique.
6. Polarisation de la lumière.
7. Condensateurs.
8. Bobines ; transformateurs.
9. Capteurs.
10. Induction, auto-induction.
11. Production et mesure de champs magnétiques.
12. Transducteurs électromécaniques.
13. Régimes transitoires en électricité.
14. Oscillateurs électriques auto-entretenus.
15. Filtres actifs et passifs.
16. Amplification en électronique.
17. Analyse harmonique. Synthèse d'un signal périodique.
18. Modulation d'amplitude et modulation de fréquence.
19. Conversions alternatif-continu et continu-alternatif en électricité
20. Moteurs électriques.
21. Oscillateurs couplés.
22. Mesure de longueurs d'onde.
23. Mesure de fréquences.
24. Mesure d'impédances.
25. Mesure de puissance et d'énergie.
26. Interférences.
27. Diffraction.
28. Ondes stationnaires.
29. Résonance.
30. Propagation d'une onde.

Leçons de Chimie

Les leçons de chimie de la session 2010 sont à traiter au niveau des classes préparatoires scientifiques ou aux niveaux des deux premières années (niveaux L1 et L2) de la licence de chimie ou de la licence de physique-chimie.

Le libellé de chaque titre n'implique pas que le candidat traite le sujet de la leçon de manière exhaustive, il lui est cependant demandé d'en présenter les résultats essentiels au niveau requis ; il est invité à justifier les choix faits et à aborder les applications inhérentes au sujet de la leçon.

1. Mécanismes réactionnels en cinétique homogène.
2. Caractères généraux de la catalyse (catalyse hétérogène exclue).
3. Lecture et utilisation des diagrammes d'Ellingham. Applications.
4. Réactions de complexation ; applications en analyse quantitative.
5. Lois de déplacement des équilibres : influence de la température et de la pression, de l'introduction d'un constituant actif et d'un constituant inactif.
6. Lecture et utilisation des diagrammes binaires liquide/vapeur isobares.
7. Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction en solution aqueuse.
8. Réactions de précipitation ; applications en analyse quantitative.
9. Réactions acido-basiques ; applications en analyse quantitative.
10. Cristaux métalliques : description, propriétés.
11. Cristaux ioniques.
12. Lecture et utilisation des diagrammes binaires solide/liquide.
13. Classification périodique des éléments : construction, évolution de quelques propriétés.
14. Structure électronique et géométrie des molécules : liaisons covalentes localisées et délocalisées dans les modèles de Lewis et de Gillespie.
15. Applications des diagrammes potentiel-pH.
16. Applications des courbes intensité-potentiel.
17. Applications de la spectroscopie RMN du proton.
18. Réaction de Diels Alder : caractéristiques et modélisation.
19. Stéréochimie des molécules organiques.
20. Liaison carbone-halogène : réactions de substitution.
21. Liaison carbone-halogène : réactions d'élimination.
22. Alcools et alcoolates : réactions de substitution et d'élimination.
23. Préparation et réactivité des organomagnésiens mixtes.
24. Alcènes : réduction et oxydation.
25. Hydrocarbures aromatiques : aromaticité. Substitution électrophile aromatique sur le benzène.
26. Substitution électrophile aromatique : benzène substitué, cas d'un hétérocycle.
27. Polymérisation en chaîne : polymérisation radicalaire, polymérisation anionique. Structure moléculaire des polymères en chaîne, conséquences.
28. Composés carbonylés : préparations, réactions d'addition nucléophile.
29. Réactivité spécifique des composés carbonylés énolisables et des α -étones.
30. Synthèses et réactivité des dérivés d'acide.

Montages de chimie

Rappel : Chaque candidat a le choix entre deux sujets.

Pour chacun des thèmes de la liste ci-dessous, il conviendra de présenter au moins une expérience quantitative menée à son terme et, dans la mesure du possible, de présenter des applications.

1. Dosages de produits de la vie courante.
2. Piles électrochimiques et électrolyses.
3. Constante de formation d'ions complexes.
4. Produit de solubilité.
5. Equilibres acido-basiques en solution aqueuse.
6. Vitesse de réaction et catalyse.
7. Indicateurs de fin de dosage.
8. Influence du pH, de la complexation, de la solubilité sur le pouvoir oxydant ou réducteur.
9. Diagramme potentiel-pH du fer.
10. Spectrophotométrie UV-visible.
11. L'azote et ses composés en chimie inorganique.
12. Le zinc et ses composés.
13. Notion d'équilibre chimique.
14. Les halogènes (fluor exclu)
15. Le dioxygène et l'eau oxygénée.
16. Oxydants minéraux.
17. Réducteurs minéraux.
18. Alcènes et alcynes (éthylène et acétylène exclus).
19. Aldéhydes.
20. Cétones.
21. Alcools.
22. Amines.
23. Organométalliques.
24. Substitutions électrophiles.
25. Substitutions nucléophiles.
26. Acides carboxyliques et dérivés.
27. Acides aminés, amides, polypeptides, polyamides.
28. Méthodes de séparation des constituants d'un mélange en chimie organique.
29. L'eau en chimie organique.
30. Produits organiques contenus dans les substances naturelles. Séparation et identification.

12. Rapport sur les épreuves orales de Physique

Introduction

Cette année, le jury a eu le plaisir d'interroger des candidats qui disposent de bonnes connaissances scientifiques et de grandes qualités pédagogiques. Afin de préparer au mieux leurs exposés, nous invitons vivement les futurs candidats à lire les remarques consignées ci-dessous et à prendre connaissance des rapports des sessions antérieures.

Rapport sur la leçon de physique

La leçon de physique de l'agrégation interne de sciences physiques consiste à présenter au jury un thème (dont la liste est publiée au Bulletin Officiel) que le candidat peut traiter dans le cadre des programmes des classes préparatoires aux grandes écoles ou au niveau du premier cycle universitaire (L1 ou L2). Le candidat doit d'une part montrer qu'il possède de solides connaissances scientifiques et d'autre part faire preuve de conviction et d'aisance dans une présentation pédagogique de celles-ci. La leçon de physique est une épreuve exigeante qui doit, pour être réussie, être préparée avec soin : le jury ne doit pas, en particulier, avoir le sentiment que le candidat découvre le sujet en même temps que lui.

Conseils sur le déroulement de l'épreuve :

Le candidat doit bien identifier les points forts de la leçon : il est souhaitable d'insérer la leçon dans une progression pédagogique, de structurer l'exposé pour dégager ces points forts, et de veiller à ce que les objectifs soient atteints en fin d'exposé. La physique étant avant tout une science expérimentale, il est important d'introduire ou d'illustrer les notions exposées par des expériences pertinentes, bien décrites et bien présentées. Le jury attend et récompense les exposés illustrés par de telles expériences judicieusement choisies. Le candidat doit privilégier la physique dans sa leçon et ne pas limiter sa présentation à une suite de calculs fastidieux menés de manière monotone. Lors de l'exposé, il peut présenter au préalable sa démarche, et s'attacher à commenter qualitativement les expressions obtenues, en soulignant par exemple l'influence des paramètres impliqués, en donnant des ordres de grandeur, ou en évoquant l'insuffisance des prédictions obtenues au regard de la réalité de l'observation... Il convient, bien entendu, de citer des applications réelles et concrètes, des dispositifs effectivement utilisés et décrits de manière réaliste et crédible.

Le plan de sa leçon est souvent écrit au tableau à l'avance ; les candidats pourraient aussi le faire sur un transparent ou exploiter lesTICE de manière à disposer de plus de place au tableau. Dans tous les cas, le candidat doit veiller à indiquer explicitement au jury sa progression durant son exposé. Le candidat doit être très attentif au contenu des documents présentés : utilisent-ils des notations cohérentes avec celles de l'exposé ? Sont-ils parfaitement adaptés à la partie traitée ? Le jury accepte naturellement qu'une partie répétitive d'un calcul soit ainsi présentée, et ceci d'autant plus si le temps gagné est consacré à l'analyse physique du problème étudié ou du résultat des calculs menés.

L'exposé du candidat est suivi d'un échange au cours duquel les membres du jury interrogent le candidat. Les questions posées visent à faire préciser par le candidat un ou plusieurs points de son exposé et à évaluer dans quelle mesure le candidat maîtrise les notions exposées.

Toutefois, le jury peut être conduit à poser des questions connexes à la thématique abordée et à un niveau différent de celui de la leçon. Cette séance de questions révèle des candidats souvent interactifs, motivés et attentifs aux questions du jury, même si le jury a parfois noté avec regret un manque de culture scientifique et des difficultés à se référer à des faits ou des expériences de la physique contemporaine.

Rapport sur le montage de physique

L'épreuve de montage de physique est de nature expérimentale : elle consiste à présenter au jury des expériences démonstratives et quantitatives destinées à illustrer un sujet donné. La présentation est suivie d'une série de questions posées par les membres du jury. Ces questions, qui visent avant tout à évaluer les capacités du candidat à réaliser des mesures correctes et à les exploiter, sont de diverses natures ; elles peuvent être d'ordre opératoire (« comment avez-vous fait pour... ?»), s'attacher à revenir sur une mesure effectuée par le candidat (le jury peut demander qu'une mesure soit faite ou

refaite), ou avoir pour finalité la vérification de la pertinence du résultat obtenu (demande de justification d'une précision ou d'une incertitude de mesure, de comparaison avec des résultats connus ou obtenus précédemment). L'aspect pédagogique pourra être évoqué (« dans quel but avez vous fait telle expérience ? »...), ainsi que l'aspect théorique et, dans ce cas, le jury cherche à vérifier la bonne compréhension du phénomène étudié.

Conseils sur le déroulement de l'épreuve :

La présentation des expériences doit s'articuler autour d'un plan réfléchi faisant apparaître un fil conducteur conduisant naturellement à une présentation logique des manipulations. Les expériences mises en œuvre doivent illustrer cette logique. Il est ainsi inutile de multiplier les manipulations illustrant le même point ; de même toute expérience nouvelle doit correspondre à une progression dans l'exposé (progression dans l'illustration d'un phénomène, nouvelle loi...). Le choix des manipulations présentées doit être brièvement argumenté. Les expériences quantitatives doivent être privilégiées. Quelques expériences qualitatives permettant de mettre en évidence les phénomènes étudiés et de préciser les ordres de grandeurs peuvent être pertinentes, mais elles ne peuvent constituer l'essentiel du montage.

Pour chaque expérience présentée, les points suivants doivent être abordés :

le candidat doit présenter un descriptif de l'expérience choisie et de la manipulation effectuée. Il est pour cela recommandé de s'appuyer sur un schéma réalisé au tableau, qu'il s'agisse d'un circuit électrique (avec indications des tensions envoyées à l'oscilloscope), d'une expérience d'optique (avec position des éléments optiques et tracés de rayons lumineux) ou d'une expérience de mécanique, d'acoustique.... Le choix des composants qui jouent un rôle essentiel dans l'expérience présentée doit être justifié. Le candidat doit réaliser des expériences devant le jury, et les exploiter au mieux. Les mesures effectuées durant la préparation doivent être complétées par au moins une mesure réalisée devant le jury. L'utilisation de l'outil informatique est très pertinente lorsqu'il s'agit de construire des représentations graphiques et de porter un regard critique sur les résultats obtenus. Les valeurs mesurées doivent, lorsque cela est possible, être comparées à des valeurs tabulées ou attendues, servir à vérifier des lois physiques ou être attachées à la validation d'un modèle.

Une analyse critique des résultats expérimentaux doit être présentée. Dans la plupart des cas, il convient de donner les résultats des mesures avec une incertitude expérimentale, qui doit être évaluée soigneusement. Un soin particulier doit être accordé aux chiffres significatifs, car ils traduisent la précision de l'expérimentation. Leur cohérence doit être respectée au cours des calculs (notamment au regard des arrondis intermédiaires).

Le jury a assisté à quelques très bonnes prestations, alliant qualité et originalité des expériences présentées à une exploitation pertinente et soignée. Les quelques prestations décevantes semblent souvent le reflet d'un manque de préparation à l'épreuve de montage. Le jury insiste sur le fait que, dans bien des domaines, des expériences convaincantes et quantitatives peuvent être réalisées avec le matériel existant dans les établissements du secondaire.

13. RAPPORT SUR LES EPREUVES ORALES DE CHIMIE

Comme chaque année le jury constate que certains candidats sont insuffisamment préparés aux leçons et aux montages proposés et qu'il leur est alors difficile de faire une prestation correcte. Le jury attend des professeurs davantage de recul et de maîtrise au niveau des notions abordées et rappelle qu'ils doivent avant tout mettre en avant **leurs qualités pédagogiques**. Les professeurs doivent être capables d'expliquer et de justifier simplement les relations qu'ils utilisent et les expériences qu'ils ont choisies de présenter.

Le jury apprécie les leçons et les montages menés de façon alerte au cours desquels le professeur donne du sens au contenu scientifique et ne se contente pas de recopier maladroitement tel livre ou tel document.

Le jury tient à préciser qu'il n'hésite pas à mettre de très bonnes notes, voire la note maximale, à des candidats qui font preuve de **maîtrise scientifique** et de **qualités pédagogiques** même si les leçons ou les montages présentés présentent quelques imperfections ou erreurs.

L'épreuve de leçon

Le sujet de la leçon provient de la liste publiée au Bulletin Officiel de l'Éducation Nationale. Le niveau choisi par le candidat doit être signalé au jury dès le début de la leçon ; il doit se situer dans le cadre des programmes des classes préparatoires aux grandes écoles ou bien au niveau L1 ou L2.

Le titre et le plan de la leçon doivent être indiqués au tableau ou projetés sur un écran en utilisant un rétroprojecteur ou le matériel informatique (ordinateur relié à un vidéoprojecteur ou à un tableau numérique interactif) mis à disposition dans la salle de cours.

Au début de l'exposé, le candidat doit situer la leçon traitée dans la progression du programme et donner les prérequis nécessaires. Les objectifs visés doivent être précisés au début ou au cours de la leçon et/ou rappelés dans la conclusion pour justifier qu'ils ont bien été atteints.

Au cours de son exposé, le candidat ne devra pas oublier de suivre le plan qu'il a conçu et présenté au début de la leçon et d'y faire référence.

Le candidat doit s'assurer de la qualité visuelle des documents projetés. S'il utilise une caméra flexible, il doit vérifier l'horizontalité du document pour obtenir sur l'écran une image parfaitement nette.

La leçon ne doit pas être une suite de projections de documents extraits de manuels bien connus. Le candidat doit utiliser le tableau avec application en y inscrivant les points importants de son exposé. Il ne doit pas perdre du temps en y écrivant trop d'informations simples dont l'énoncé oral suffit. Rappelons que le candidat peut effacer le tableau à sa convenance et qu'il n'a pas à demander l'accord des membres du jury.

Il est conseillé aux candidats de construire leur leçon en utilisant des ouvrages variés et d'éviter de recopier avec plus ou moins de maladresse les manuels destinés aux élèves des classes préparatoires.

Les candidats doivent être capables de traiter les différentes parties de leur leçon de façon équilibrée. Ils peuvent faire pour cela des choix déterminés qu'ils doivent être en mesure de justifier.

Les leçons doivent être conduites à un rythme soutenu ; le jury apprécie que les démonstrations importantes soient menées au tableau sans recours systématiques aux notes, plutôt qu'écrites à l'avance et projetées sur un écran.

Les candidats doivent maîtriser suffisamment leur sujet pour pouvoir se détacher de leurs notes, par exemple pour écrire une équation de réaction acido-basique ou d'oxydoréduction, pour donner un mécanisme classique en chimie organique, pour dessiner un schéma d'expérience ou une structure cristalline, pour représenter un diagramme binaire solide-liquide ou liquide-vapeur... Le candidat peut ainsi mettre en avant ses qualités de pédagogue tout en écrivant ou en schématisant au tableau.

Les leçons peuvent être accompagnées d'expériences judicieusement choisies sans que cette partie expérimentale prenne trop d'importance. Le candidat peut d'autre part illustrer sa leçon par des résultats expérimentaux issus de la littérature scientifique.

Les leçons ne doivent pas rester à un niveau théorique. Le jury apprécie les candidats qui donnent des exemples concrets de la vie courante, de l'actualité scientifique ou de l'industrie chimique et qui montrent que la chimie est omniprésente dans notre quotidien. Les candidats peuvent naturellement faire appel à bon escient à l'histoire des sciences, si riche et si captivante. Cette composante culturelle est donc à prendre en compte au moment de la préparation ; elle donne du sens aux concepts étudiés et permet d'illustrer les grandes avancées de la science.

Une présentation formelle d'équations utilisant des R, R', E⁺, Nu⁻, Ml_n, A_pX_q et autres symboles analogues, est à éviter. Les équations doivent être écrites avec des réactifs dûment nommés et si possible faciles à être représentés.

Certaines leçons sont libellées : « Applications de ... » : elles ne doivent pas se limiter à un cours magistral. Après un bref rappel des prérequis, l'exposé doit être consacré à l'utilisation et aux applications de ces notions, à des exemples convenablement choisis dans les différents domaines de la chimie.

D'autres leçons, telle « Réactions de complexation ; applications en analyse quantitative » comportent deux volets ; il conviendrait donc, dans le cas de cet exemple, de traiter des réactions de complexation en général avant de passer aux applications de ces dernières.

Le jury tient à attirer l'attention des candidats sur le fait que les professeurs doivent servir d'exemples à leurs élèves. C'est pourquoi ils doivent maîtriser parfaitement la langue française, être rigoureux au niveau orthographique et utiliser le vocabulaire scientifique adéquat avec une grande précision.

Remarques spécifiques aux leçons

Chimie organique

L'écriture des mécanismes réactionnels est trop souvent peu maîtrisée (voir rapport d'écrit).

Le tracé de profils énergétiques pour commenter un mécanisme réactionnel est très apprécié du jury ; cependant il convient de ne pas conclure hâtivement à partir des comparaisons des constantes de vitesse des actes élémentaires : pour être comparées, deux grandeurs doivent être de même dimension.

Les notions de contrôle cinétique et de contrôle thermodynamique sont mal comprises par de nombreux candidats qui y font pourtant souvent appel. Pour qu'une réaction puisse être sous contrôle thermodynamique, il faut que les conditions opératoires permettent à la réaction de se faire dans les deux sens. Un chauffage ne permet pas toujours d'atteindre la renversabilité d'une réaction.

A propos de la leçon « Alcènes : réduction et oxydation », on ne peut pas considérer qu'une réaction dans laquelle le nombre d'oxydation d'un atome de carbone augmente et celui d'un autre diminue se rattache à cette leçon.

Chimie générale et inorganique

Le jury constate un certain manque de rigueur dans les notations qui traduisent souvent une méconnaissance des lois. Par exemple, sur un diagramme d'Ellingham, ce sont les enthalpies libres standard de réaction qui sont portées en ordonnée. Cependant, c'est l'étude du signe de l'enthalpie libre de réaction (ou de l'affinité chimique) qui permet de déterminer les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques.

L'épreuve de montage

Le candidat doit choisir au mieux les expériences qu'il présentera au jury pour illustrer le sujet du montage qu'il a choisi parmi les deux proposés. Comme pour la leçon, le montage doit être construit selon un plan clairement indiqué au tableau par exemple. La cohérence entre le titre du montage et les manipulations prévues doit être précisée en introduction. Le jury apprécie les montages qui comportent un fil conducteur régulièrement mis en valeur en cours de présentation afin qu'il ne s'agisse pas d'une simple juxtaposition d'expériences sans aucun lien entre elles.

Pendant le temps de préparation (4 heures), le candidat dispose des ouvrages de la bibliothèque dans lesquels se trouvent des modes opératoires. Il doit avoir un regard critique sur les protocoles proposés et ne doit pas choisir des manipulations compliquées ou exotiques qu'il n'aurait pas réalisées au cours de sa préparation au concours. Le candidat doit être capable de justifier le choix des réactifs, des solvants utilisés et des conditions expérimentales, de calculer les quantités de matière correspondantes et de déterminer le réactif limitant, de comprendre les différentes étapes d'un protocole et de savoir justifier l'ordre dans lequel elles sont réalisées. Le candidat, professeur en exercice, doit faire preuve de qualités pédagogiques pour montrer qu'une manipulation en chimie ne correspond pas à l'application obscure d'une recette donnée.

Le candidat ne doit pas être trop « gourmand » quant au nombre de manipulations présentées. Le jury préfère quelques manipulations bien présentées et exploitées correctement à une suite d'expériences présentées rapidement et superficiellement.

Le candidat fournit au personnel technique une liste précise du matériel, des substances chimiques et des solutions titrées en précisant les concentrations molaires désirées. Il peut demander au personnel technique de réaliser des expériences et de relever une série de mesures à condition de lui donner un protocole opératoire précis et de lui montrer la manière de faire ; l'ensemble des expériences reste néanmoins placé sous l'entière responsabilité du candidat. Par exemple, un candidat ne réussissant pas une expérience devant le jury, ne doit surtout pas argumenter en disant que la solution donnée par le préparateur n'avait pas la bonne concentration. Chaque expérience, si minime soit-elle, doit être testée par le candidat durant la préparation.

Le jury insiste sur le fait que l'initiative de la présentation du montage revient en totalité au candidat. C'est lui qui décide de présenter telle ou telle expérience, de reprendre les résultats obtenus en préparation, d'écrire au tableau ou sur une feuille de papier pour donner des compléments d'information (mécanisme réactionnel, démonstration d'une relation,...) ou effectuer des calculs, d'interrompre la réponse à une question car le suivi d'une expérience l'impose. Il n'a donc pas à demander l'autorisation pour mener sa présentation et doit être capable de gérer au mieux les soixante-dix minutes de sa présentation.

Le candidat n'oubliera surtout pas de réfléchir aux questions concernant la sécurité et le risque chimique (réactifs et solvants utilisés, produits formés...). La protection des personnes (port d'une blouse et de lunettes de protection tout au long de l'épreuve) et de l'environnement doit être une des préoccupations essentielles pour un professeur de chimie. S'il convient de porter des gants dès lors que des produits chimiques corrosifs ou toxiques sont utilisés, il n'est cependant pas pertinent de garder des gants sales, au risque d'aller souiller ses crayons ou tout autre objet (clavier).

Le niveau du montage doit être celui des classes post-baccalauréat, ce qui n'exclut pas de présenter des expériences classiques de niveau collège ou lycée ; mais dans ce cas, les explications doivent être données à un niveau supérieur. Le candidat peut ainsi utiliser pour interpréter les expériences présentées des diagrammes E-pH, des courbes i-E, des tables de constantes thermodynamiques,...; l'utilisation d'une projection sur un écran est alors vivement conseillée.

Lors de la présentation devant le jury, le candidat doit mettre en avant ses qualités d'expérimentateur, sans pour autant reproduire l'intégralité des expériences. Les aptitudes et les techniques présentées doivent être variées et bien choisies. La présentation du montage doit se faire de façon alerte, le candidat devant donner les explications utiles à la compréhension des expériences présentées sans que le jury ne soit contraint de le solliciter sans cesse.

L'entretien avec le jury a lieu tout au long de l'exposé. C'est l'occasion de tester la réactivité du candidat et son aptitude à répondre à une question qu'il n'a pas forcément prévue. Le jury en profite aussi pour questionner le

candidat sur des situations d'enseignement au collège et au lycée s'appuyant sur les phénomènes mis en jeu dans l'expérience présentée. Le jury apprécie les candidats qui ne se contentent pas de dire « je ne sais pas » mais qui au contraire émettent des hypothèses et essaient de les vérifier expérimentalement ou de les confirmer par une approche théorique.

Beaucoup de montages donnent lieu à l'utilisation d'un ordinateur pour l'acquisition ou le traitement des données expérimentales. Il existe des logiciels plus adaptés aux sciences expérimentales que les tableurs généralistes. Leur maîtrise fait partie des compétences attendues d'un professeur de physique-chimie. Il est conseillé d'imprimer les courbes expérimentales et les tableaux de valeurs obtenus lors de la préparation afin d'éviter de perdre du temps à les rechercher sur l'ordinateur pendant l'exposé ou en cas de perte des mesures par le fait d'une défaillance informatique.

Le jury n'attend pas systématiquement un calcul d'incertitude à l'issue de chaque manipulation quantitative. Cependant, le candidat doit exercer son esprit critique sur les résultats obtenus. Les chiffres significatifs doivent être convenablement utilisés et la distinction entre une solution de concentration molaire de valeur $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et une autre de valeur $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ doit être faite, y compris au moment où est effectuée la demande de matériel. La verrerie « In » ou « Ex » doit être utilisée à bon escient. Lors d'un dosage, la précision des concentrations des solutions utilisées doit être connue. S'il s'agit du dosage d'une substance commerciale, la comparaison entre les résultats obtenus et les indications du fabricant doit être systématiquement commentée mais elle ne doit pas se confondre avec un calcul d'incertitude. Les limites de validité des dosages doivent être connues et précisées.

Certains montages concernent aussi bien la chimie organique que la chimie inorganique, sauf si cela est spécifié dans le titre. Par exemple, on peut envisager dans les montages « le dioxygène et l'eau oxygénée, les halogènes, oxydants minéraux, réducteurs minéraux, » des réactions aussi bien avec des composés minéraux qu'avec des composés organiques.

Remarques spécifiques aux montages :

Montages de chimie organique

Le candidat peut demander aux techniciens de réaliser une analyse des produits synthétisés par spectroscopie infrarouge ou par chromatographie en phase gazeuse. Si cela peut permettre une comparaison des produits formés avec les « produits » commerciaux, c'est vivement recommandé. Il faut cependant penser à formuler cette demande suffisamment tôt avant l'arrivée du jury de manière à ce que les instruments d'analyse aient atteint de bonnes conditions d'utilisation.

Lors d'une synthèse organique, il est normal de ne pas reproduire toutes les étapes devant le jury. Le candidat peut décrire le dispositif expérimental et réaliser devant le jury une des étapes importantes de la synthèse. On peut également effectuer un calcul de rendement, dont la valeur sera évidemment dépendante du contexte de l'expérience (durée de chauffage souvent écourtée, séchage parfois insuffisant).

Le jury constate que le principe de fonctionnement du banc Köfler est mal maîtrisé des candidats et notamment que la méthode de mesure d'une température de fusion en réalisant une ligne de fusion est méconnue.

Lors d'une filtration sur Büchner, il convient de casser le vide pour le lavage des solides afin de les mettre en suspension.

Le jury rappelle que dans certains cas, la chromatographie sur couche mince (CCM) permet de mettre en évidence l'évolution d'un mélange réactionnel.

Montages de chimie générale et inorganique

Lors d'une électrolyse, les candidats placent bien un milliampèremètre dans le circuit ; cependant la présence d'un millivoltmètre s'avère aussi nécessaire, d'une part pour ajuster la tension aux réactions souhaitées aux électrodes, d'autre part afin de faire un bilan énergétique de l'électrolyse.

Il est rappelé que pour un dosage pH-métrique ou potentiométrique, l'éventuelle dilution de la prise d'essai doit être modérée, faute de quoi le saut de pH ou de potentiel est de moindre amplitude et, plus gênant, moins vertical. La détermination de l'équivalence est moins précise et la qualité du dosage s'en ressent alors.

Pour les dosages conductimétriques, sauf exceptions, la conductivité n'est pas proportionnelle aux concentrations d'espèces que, d'ailleurs, les candidats ont bien du mal à identifier. Le sens de l'adjectif « proportionnel » est perdu.

Les dosages colorimétriques doivent s'effectuer à la goutte près. Pour ces dosages et pour toute expérience mettant en jeu un changement de couleur, une comparaison de couleur à l'aide de solutions témoins est souvent appréciée.

Lors des expériences de suivi cinétique, les candidats ne doivent pas se contenter de présenter une courbe d'évolution de concentration en fonction du temps. Il est important qu'une exploitation de cette courbe soit faite en déterminant par exemple les ordres partiels, le temps de demi-réaction ou une constante de vitesse. Il faut faire pour cela une analyse précise des conditions opératoires choisies. Les logiciels informatiques permettent la modélisation des courbes obtenues. Celle-ci devrait être systématiquement faite et conduire à une confrontation entre les paramètres fournis par la modélisation et les valeurs attendues.

Conclusion générale

La leçon et le montage à l'agrégation sont des épreuves exigeantes qui doivent être mûrement réfléchis et qui ne peuvent pas s'improviser au dernier moment. Ces deux épreuves orales doivent mettre en valeur **les qualités pédagogiques** des candidats et **leur réflexion didactique**. Il s'agit bien de différencier le concours externe, qui valide un ensemble d'années d'études récentes et un potentiel pédagogique, du concours interne qui certes valorise un travail d'approfondissement des connaissances disciplinaires permis par la préparation au concours mais aussi, puisqu'il concerne des professeurs en exercice, leurs compétences professionnelles acquises par l'expérience. Faire preuve de maturité professionnelle et montrer un certain recul sur l'enseignement des sciences du collège aux premières années post-baccalauréat semble donc nécessaire pour réussir ces épreuves.

14. SUJETS DES ÉPREUVES ORALES DE LA SESSION 2012

Les sujets des leçons et montages de physique et de chimie de la session 2012 sont reconduits à l'identique de ceux de la session 2011 (document 11 du présent rapport).