

SOMMAIRE

1. Composition du jury
2. Avant-propos du président
3. Informations statistiques et réglementation
4. Distributions des notes aux épreuves écrites et orales
 - Épreuves écrites : distribution des notes de l'ensemble des candidats
 - Épreuves écrites : distribution des notes des candidats admissibles
 - Épreuves orales : distribution des notes des candidats admissibles
5. Enoncé de la composition de physique
6. Rapport relatif à la composition de physique
7. Enoncé de la composition de chimie
8. Rapport relatif à la composition de chimie
9. Enoncé du problème de physique
10. Rapport relatif au problème de physique
11. Déroulement des épreuves orales
12. Enoncé des sujets des épreuves orales de la session 2005
13. Rapport sur la leçon de physique
14. Rapport sur la leçon de chimie
15. Rapport sur le montage de physique
16. Enoncé des sujets des épreuves orales de la session 2006

1. COMPOSITION DU JURY

PIETRYK Gilbert	<i>Inspecteur Général de l'Education Nationale Président du Jury</i>
GULDNER Yves	<i>Professeur à l'Université Paris VI Vice-Président du Jury</i>
LE BOURHIS Jean-François	<i>Inspecteur Pédagogique Régional de l'académie de Caen Vice-Président du Jury , Secrétaire général</i>
BARBET-MASSIN Rémi	<i>Professeur au Lycée Henri IV à Paris</i>
BAUMBERGER Tristan	<i>Professeur à l'Université Paris VII</i>
BERROIR Jean-Marc	<i>Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Paris</i>
BESSY Geneviève	<i>Professeur au Lycée Montaigne à Bordeaux</i>
BILANGE Céline	<i>Professeur au Lycée Marcelin Berthelot à Saint Maur</i>
BRASSELET Pascal	<i>Professeur au Lycée Hoche à Versailles</i>
CAMELIO Béatrice	<i>Professeur au Lycée Clémenceau à Nantes</i>
DELEPORTE Emmanuelle	<i>Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan</i>
DESBIOLLES Pierre	<i>Maître de conférences à l'Université Paris VI</i>
HOLDSWORTH Peter	<i>Professeur à l' Ecole Normale Supérieure de Lyon</i>
HOUSSIN Marie	<i>Maître de conférences à l'Université de Provence</i>
JOACHIM Olivier	<i>Professeur au Lycée Buffon à Paris</i>
JULIEN Lucile	<i>Professeur à l'Université ParisVI</i>
LAFOND Alain	<i>Maître de conférences à l'Université de Nantes</i>
LAIGROZ Paulette	<i>Professeur au Lycée du Parc à Lyon</i>
MANASSES CAVELIER Josiane	<i>Professeur au Lycée Chateaubriand à Rennes</i>
MANGILI Daniel	<i>Professeur au Lycée Saint Louis à Paris</i>
PARISI Jean-Marie	<i>Professeur au Lycée Loritz à Nancy</i>
ROBERT Vincent	<i>Maître de conférences à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon</i>
SZYMCZAK Anne	<i>Professeur au Lycée Wallon à Valenciennes</i>
TRAIN Cyrille	<i>Maître de conférences à l'Université Paris VI</i>

2. AVANT-PROPOS

La session 2005 de l'agrégation externe de sciences physiques option physique est caractérisée par une double augmentation : d'une part celle du nombre de postes ouverts au concours (180 à comparer aux 162 postes de la session 2004) et d'autre part celle du nombre de candidats ayant terminé les trois épreuves (+20%). Ces deux facteurs conjugués ont permis au jury de pourvoir tous les postes, avec une barre d'admission voisine de celle de l'an dernier (8,3/20 en 2005 à comparer à 8,7/20 en 2004), signe du bon niveau de recrutement du concours. Comme par le passé, les candidats admissibles sont en majorité jeunes (entre 23 et 25 ans), ce qui traduit bien le dynamisme de notre discipline. Par ailleurs, l'attractivité du concours connaît depuis 2 ans une forte croissance puisqu'en deux sessions, le nombre d'inscrits a augmenté de 43%, et celui des candidats terminant les 3 épreuves de 27%.

Comme à l'accoutumée, ce rapport commente les épreuves écrites et orales du concours, et cherche à donner des conseils utiles tant aux candidats qu'aux centres de préparation. Mais avant tout, 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 auto-évaluation 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.

Le jury insiste à nouveau sur les compétences attendues d'un enseignant de haut niveau, compétences qu'il s'attache à évaluer : maîtrise des connaissances disciplinaires, pratique expérimentale rigoureuse et aisée, clarté et logique des exposés, qualités de présence et de conviction devant l'auditoire. Ces attendus sont déclinés de manière spécifique dans chacun des rapports concernant les trois épreuves orales (rubriques 13, 14 et 15).

Concernant plus particulièrement les leçons (de physique et de chimie), le jury insiste sur la nécessité de donner du **sens** à l'exposé, c'est-à-dire de situer la leçon dans son contexte et d'en préciser l'intérêt et les objectifs dès l'introduction, condition nécessaire pour déterminer le fil conducteur qui servira de guide à toute l'argumentation. Même si l'on ne peut pas attendre d'un candidat le professionnalisme d'un enseignant chevronné, la pédagogie doit être présente lors des présentations de leçons ; comment pourrait-il en être autrement dans le cadre d'un concours de recrutement de futurs enseignants ? De même, 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.

Les leçons de physique de la session 2006 (cf document 16a) ne font plus référence individuellement à un programme précis de classe ou à niveau spécifique. Prises dans leur ensemble, ces leçons seront à traiter au niveau des classes préparatoires scientifiques ou au niveau de la licence de physique ; dans ce dernier cas, il conviendra de se placer dans la mesure du possible aux niveaux des deux premières années de licence (niveaux L1 et L2). Cette disposition 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. Cette liberté pédagogique accrue devra être prise en compte dans la préparation au concours.

Comme en 2004, les candidats ont eu à leur disposition une banque de 3000 documents numérisés (enrichie par rapport à la celle de l'an dernier), à l'intérieur de laquelle ils ont pu sélectionner tout ce qui leur permettait d'illustrer au mieux leurs leçons. Toutes les salles de présentation d'épreuves, y compris celles de montages, ont été équipées d'un vidéo-projecteur, permettant de projeter les documents numérisés extraits de la banque de données, ou ceux préparés par le candidat (graphe ou tableau de mesures en montage).

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

Le jury invite les candidats à travailler à la fois en vue des épreuves écrites et des épreuves orales ; la diffusion en début d'année scolaire des listes de montages et de leçons devrait être de nature à inciter les candidats à travailler dans ce sens. En effet, il est illusoire de penser que l'on peut réussir à l'oral en s'y préparant à la « veille » des épreuves. Rappelons par ailleurs que l'année de préparation au concours est l'une des rares occasions permettant au cours de la formation universitaire de faire la synthèse des connaissances acquises année après année dans les différents domaines de la physique et de la chimie. Elle permet également d'acquérir une véritable autonomie tant en matière de recherche bibliographique que de pratique expérimentale, autonomie nécessaire au futur professeur dans la construction de son enseignement aux niveaux pré- et post-baccalauréat.

Les perspectives de recrutement, conséquences des départs massifs d'enseignants en retraite dans les années à venir, doivent inciter les futurs candidats, et notamment ceux qui n'ont pas été reçus au concours cette année, à affronter celui-ci avec sérénité. Au bout de leurs efforts se dessine en effet une large possibilité de réussite. A la notion d'échec se substitue ainsi celle de réussite différée pour celles et ceux qui sauront montrer avec détermination leur engagement à embrasser le métier de professeur.

Le Président du jury

3. INFORMATIONS STATISTIQUES

180 places ont été mises au concours.

Le tableau ci-dessous donne des informations générales relatives à la sélection progressive des candidats au cours des épreuves, les valeurs de 2003 et 2004 étant éventuellement rappelées à titre de comparaison.

	2005	2004	2003
Inscrits	1666	1378	1162
Présents aux trois épreuves	875	732	690
Admissibles	326	323	324
Barre d'admissibilité	45,2/20	43/120	42/120
Moyenne générale du candidat classé premier	18,88/20	18,54/20	17,43/20
Moyenne générale du dernier candidat reçu	8,30/20	8,69/20	7,82/20
ADMIS	180	162	175

EPREUVES ECRITES

Les épreuves écrites se sont déroulées les 12, 13 et 14 avril 2005.

Moyenne des candidats aux épreuves écrites :

Nature de l'épreuve	Moyenne des candidats ayant composé	Moyenne des candidats admissibles
Composition de physique	7,21	12,23
Composition de chimie	7,46	10,53
Problème de physique	5,61	9,52

Les distributions des notes aux 3 épreuves écrites des candidats ayant composé et des candidats admissibles figurent en document annexe.

EPREUVES ORALES

Les épreuves orales se sont déroulées du 18 juin au 21 juillet 2005.

Moyenne des candidats aux épreuves orales :

Nature de l'épreuve	Moyenne des candidats présents aux épreuves orales	Ecart-type
Leçon de physique	8,25/20	4,05
Leçon de chimie	8,44/20	4,18
Montage de physique	8,12/20	4,48

Les distributions des notes des candidats présents aux 3 épreuves orales figurent en document annexe.

Répartition par date de naissance des candidats

Année de naissance	Nombre d'admissibles	Nombre d'admis
1983	12	10
1982	61	43
1981	69	52
1980	36	23
1979	30	15
1978	22	11
1977	11	2
1976	18	8
1975	12	4
1974	8	2
1973	13	4
1972	7	0
1968 à 1971	14	3
antérieure à 1967	13	3

Répartition par titres et diplômes

Titre ou diplôme	Nombre d'admissibles	Nombre d'admis
Doctorat	29	11
DEA	33	15
Ingénieur	28	14
Maîtrise ou équivalent	196	128
CAPES, PLP	32	9
Autres	8	3

Répartition par profession

Profession	Nombre d'admissibles	Nombre d'admis
Etudiant	149	99
Elèves d'une ENS	47	42
Elève IUFM 1 ^{ère} année	26	11
Certifiés et PLP stagiaires	24	5
Enseignant MEN	54	14
Autres ministères	2	1
Hors fonct publique/sans emploi	15	7
Autres	9	1

Répartition par sexe

	Nombre d'admissibles	Nombre d'admis
Homme	252	139
Femme	74	41

REGLEMENTATION

Programme :

Le programme des épreuves écrites et orales de la session 2005 est décrit dans le BO spécial n°7 du 1^{er} juillet 2004.

Le programme de la session 2006 est publié au BO spécial n°5 (volume I page 70) du 19 mai 2005.

Epreuves :

Les épreuves écrites comportent :

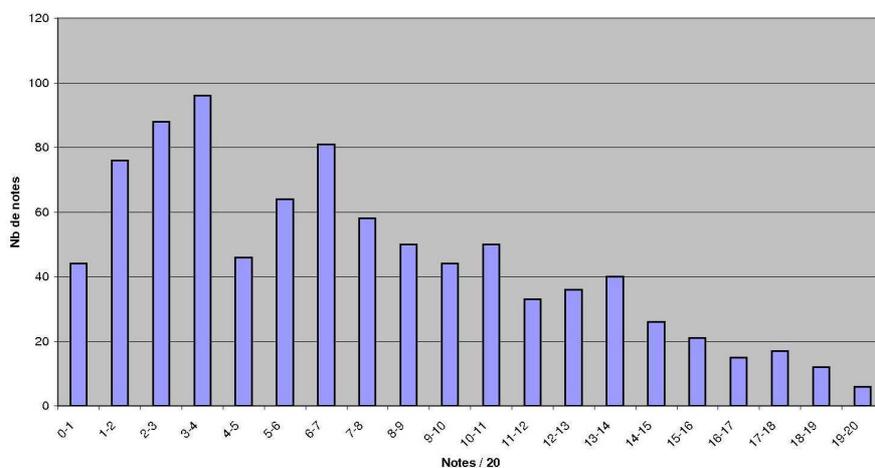
- Une composition de physique de durée 5 h (coefficient 2)
- Une composition de chimie de durée 5 h (coefficient 2)
- Un problème de physique de durée 6 h (coefficient 2)

Les épreuves orales comportent :

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

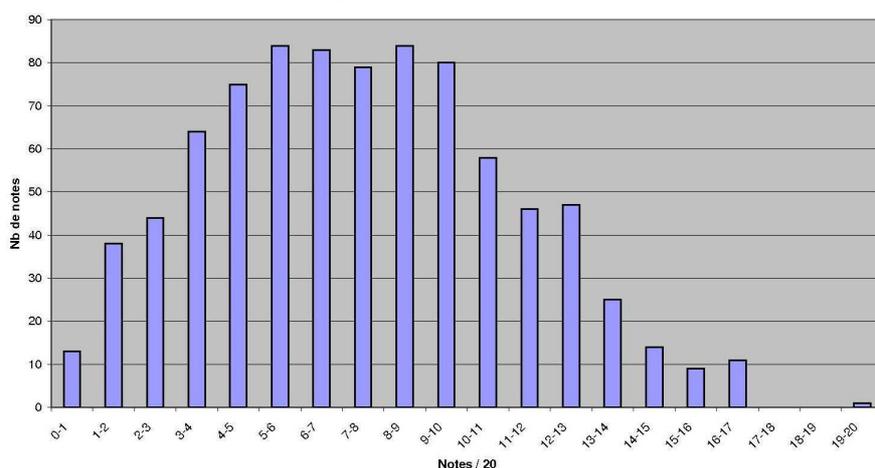
4-1 Distribution des notes pour l'ensemble des candidats

Composition de physique



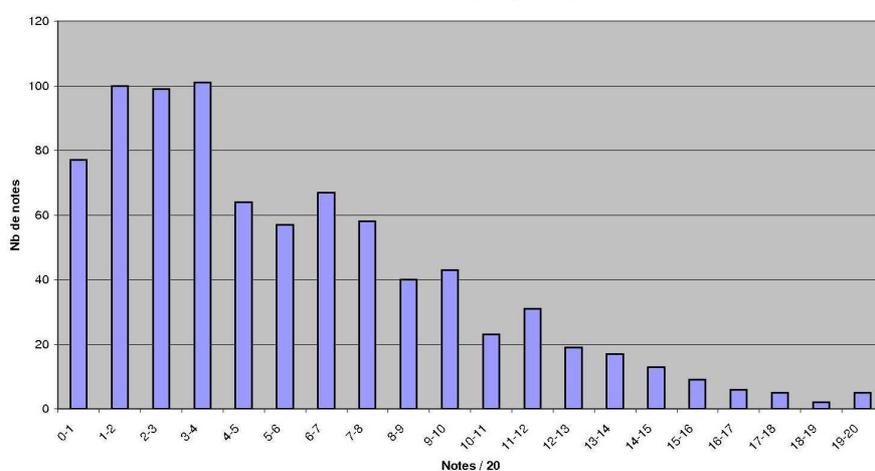
Moyenne :	7,21
Ecart-type :	4,79

Composition de chimie



Moyenne :	7,46
Ecart-type :	3,63

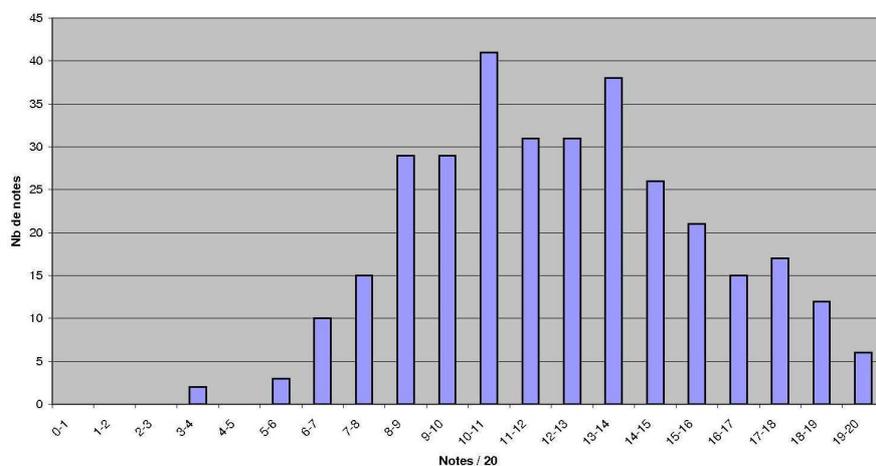
Problème de physique



Moyenne :	5,61
Ecart-type :	4,18

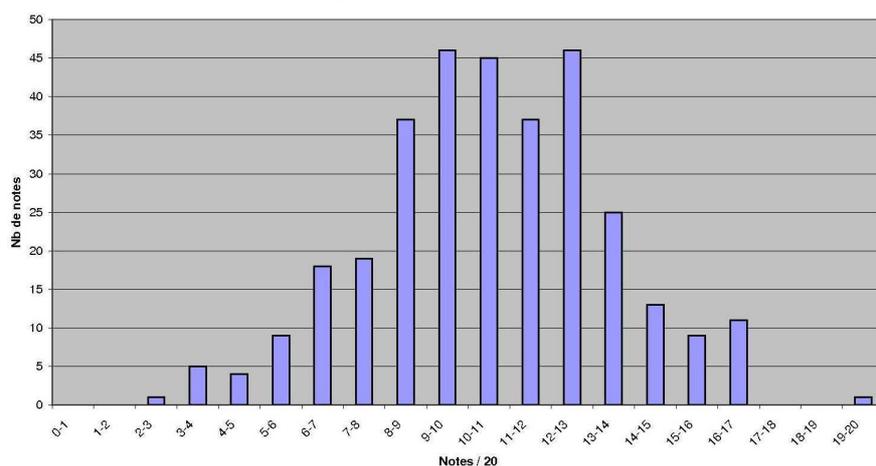
4-2 Distribution des notes pour les candidats admissibles

Composition de physique



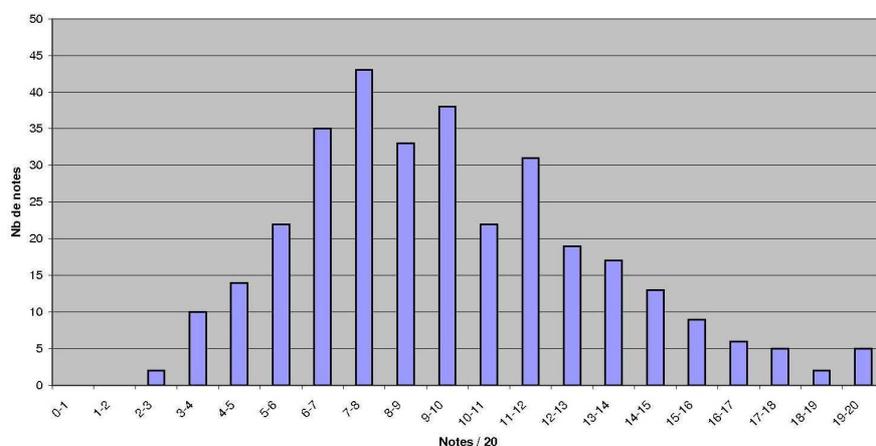
Moyenne :	12,33
Ecart-type :	3,34

Composition de chimie



Moyenne :	10,53
Ecart-type :	2,88

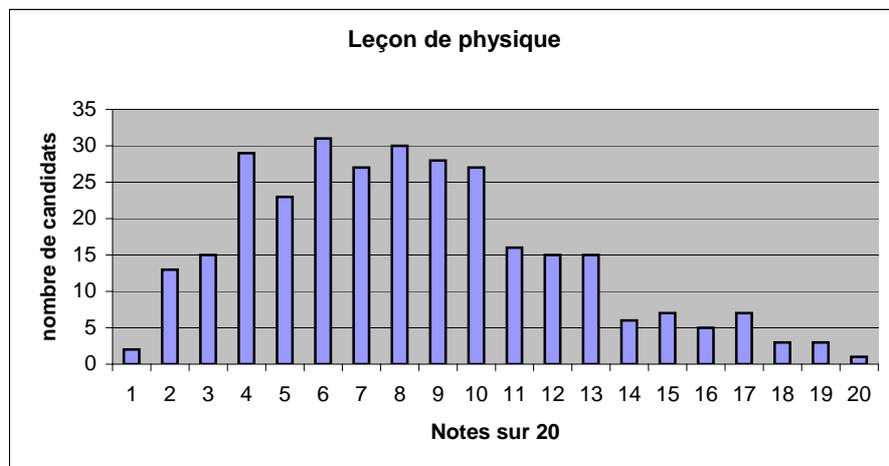
Problème de physique



Moyenne :	9,52
Ecart-type :	3,60

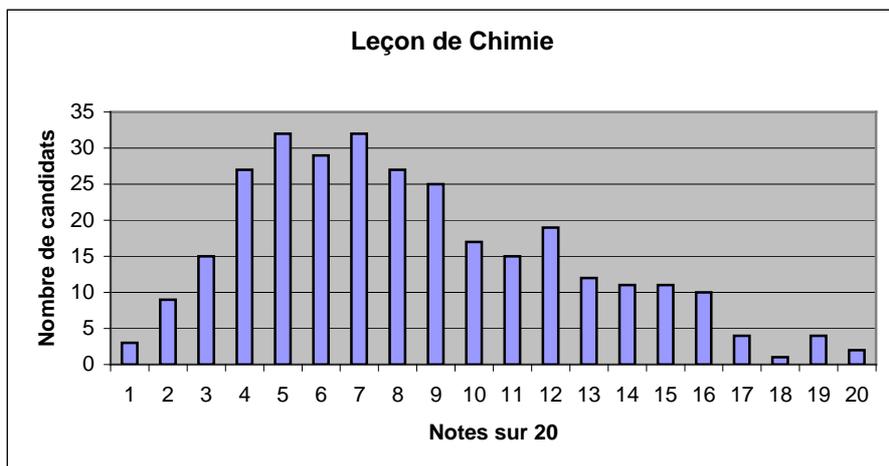
4-3 Distribution des notes aux épreuves orales

Leçon de physique



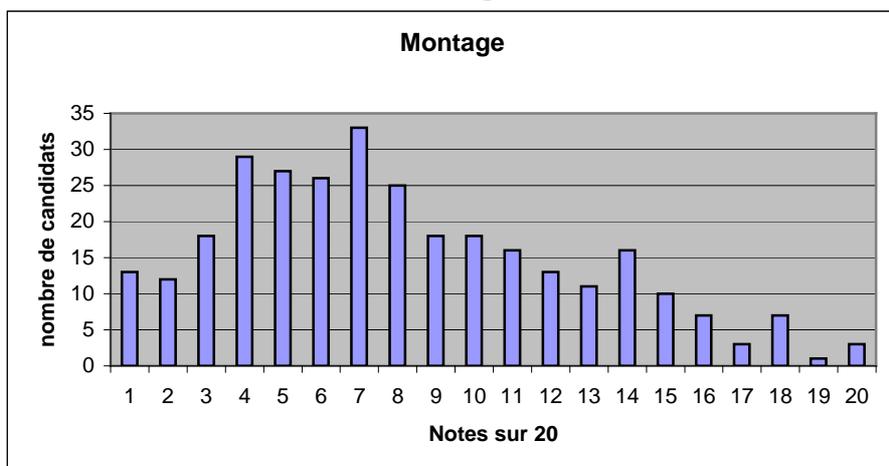
Moyenne :	8,19
Ecart-type :	3,99

Leçon de chimie



Moyenne :	8,77
Ecart-type :	4,53

Montage



Moyenne :	8,28
Ecart-type :	4,56

5 000230

4A71-44
repère à reporter sur la copie

SESSION DE 2005

**concours externe
de recrutement de professeurs agrégés**

section : sciences physiques

option : physique

composition de physique

Durée : 5 heures

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

Tout document et tout autre matériel électronique sont interdits.

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

N.B. : *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 devez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

Tournez la page S.V.P.

PARTIE 1. ONDES EN PHYSIQUE CLASSIQUE :

COHÉRENCE ET PAQUETS D'ONDES

Section A : Cohérence des ondes lumineuses

A.1 : Mise en évidence des trains d'onde. Expérience d'Arago :

A.1.1 : Interférences en lumière parfaitement cohérente :

On considère le dispositif représenté figure 1 (les échelles réelles ne sont pas respectées, pour des raisons de clarté).

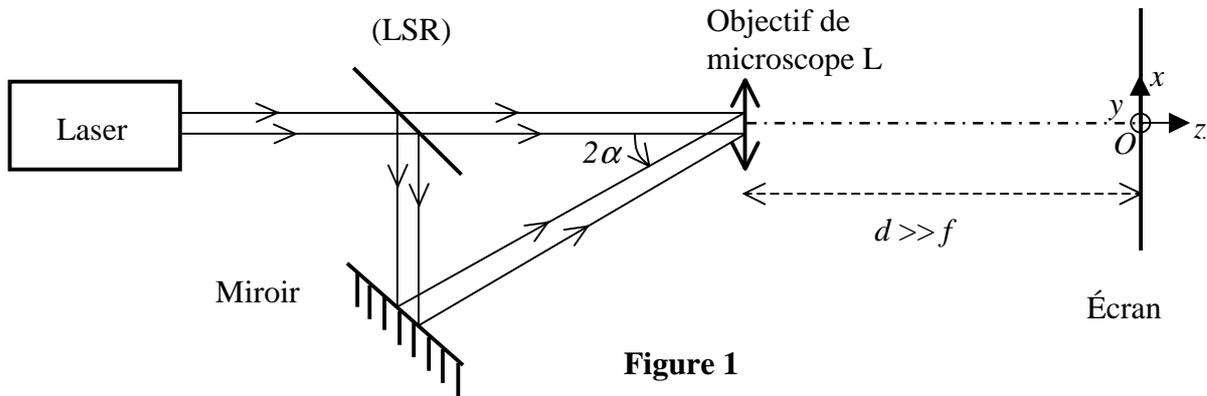


Figure 1

L'objectif de microscope est assimilé à une lentille mince convergente L de distance focale f de l'ordre de quelques millimètres.

Le faisceau laser incident, non polarisé, est parallèle à l'axe optique de l'objectif ; la lame semi-réfléchissante (LSR), infiniment mince et idéale, fait un angle de 45° avec cet axe, et l'angle α entre les normales au miroir et à la lame LSR, n'excède pas 1° .

L'écran d'observation est placé perpendiculairement à l'axe optique de l'objectif, à une distance d de celui-ci, grande devant f (d est de l'ordre du mètre). On note O l'intersection de l'axe optique avec l'écran, Ox et Oy deux axes dans le plan de l'écran ; Oy est perpendiculaire au plan de la figure.

On assimile le faisceau issu du laser à une onde plane parfaitement monochromatique, de fréquence ν_0 et de nombre d'onde $\sigma_0 = \nu_0/c$ où c est la célérité de la lumière dans le vide.

La vibration lumineuse émise est décrite en notation complexe par un champ scalaire de la forme :

$$\underline{s}(M, t) = s_0 \exp(2i\pi(\nu_0 t - \sigma_0 \delta(M))) \quad (1)$$

où $\delta(M)$ représente le chemin optique entre le plan d'onde situé à la sortie du laser et le point M , et où s_0 est une amplitude réelle. On rappelle que l'éclairement associé à une telle onde peut alors s'écrire, à une constante multiplicative près que l'on omettra par la suite :

$$E(M) = \underline{s} \underline{s}^* \quad \text{où } \underline{s}^* \text{ désigne le complexe conjugué de } \underline{s}.$$

- a) On note S_1 et S_2 les deux sources secondaires obtenues dans le plan focal image de L. Construire ces sources sur un schéma et exprimer la distance a qui les sépare en fonction de α et de f . Comparer a et d .
- b) Pourquoi peut-on parler du chemin optique δ_{S_1} (resp. δ_{S_2}) entre la sortie du laser et S_1 (resp. S_2), indépendamment du rayon suivi ?
- c) Que vaut le module de l'amplitude de chacune des vibrations dans les deux faisceaux incidents sur la lentille L ?

- d) Comparer les amplitudes des deux rayons issus respectivement de S_1 et de S_2 arrivant en un point P de l'écran, repéré à partir de O par ses coordonnées (x, y) , éclairé par les deux sources, compte-tenu des hypothèses.
- e) Exprimer l'éclairement résultant total $E(P)$ (on note s'_0 l'amplitude de la vibration reçue en P issue de S_1).
- f) Décrire la forme des surfaces iso-éclairement au voisinage de l'écran et en déduire que les franges observées sur l'écran sont assimilables à des droites dont on précisera la direction par rapport à celle de l'axe joignant S_1 et S_2 .
- g) Définir et exprimer l'interfrange i en fonction de a , d et σ_0 . Estimer son ordre de grandeur pour α de l'ordre de 1° .
- h) Comparer l'éclairement des franges brillantes à celui qu'on obtiendrait en superposant directement les éclairements issus des deux sources et commenter.

A.1.2: Rôle de la polarisation :

On s'intéresse à présent au caractère vectoriel du champ électrique de l'onde lumineuse précédemment décrit par la vibration \underline{g} . Pour cela, on dispose de deux polariseurs P_1 et P_2 . On place (figure 2) un polariseur sur chaque faisceau.

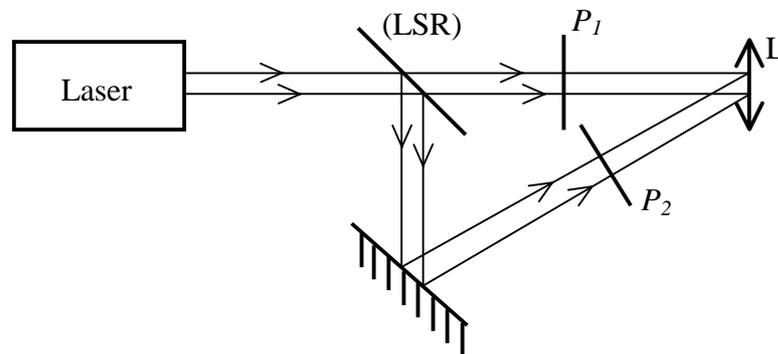


Figure 2

- a) Décrire l'action d'un tel polariseur, supposé idéal, sur une vibration incidente polarisée rectilignement de façon quelconque et retrouver la loi de Malus associée.
- b) Comment les observations de **A.1.1.** sont-elles modifiées :
 - dans le cas où P_1 et P_2 sont parallèles ?
 - dans le cas où ils sont perpendiculaires ?

Justifier, en reprenant et en précisant le calcul d'éclairement effectué en **A.1.1.e)**

- c) Dans le cas d'une observation avec P_1 et P_2 perpendiculaires, on place à présent juste avant L un troisième polariseur P_3 orienté à 45° des directions de P_1 et P_2 .
 - Qu'observerait-on alors si la direction de polarisation incidente \vec{u} (avant P_1 et P_2) était parfaitement définie et faisait un angle θ constant avec celle que laisse passer P_1 (\vec{u}_{P1}) (figure 3) ?
 - Qu'observe-t-on en réalité avec un laser non polarisé ?
 - Quelle est l'hypothèse de **A.1.1.** qui est ici remise en question ?

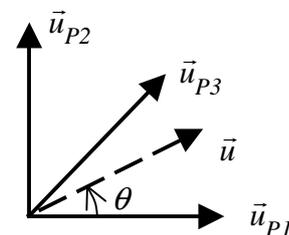


Figure 3

A.1.3 : Cohérence de polarisation : trains d'onde :

En plaçant avant le dispositif de séparation des faisceaux un polariseur P_4 orienté à 45° des directions de P_1 et P_2 , on observe la même figure d'interférences qu'en A.1.1., évidemment moins lumineuse toutefois.

Pour interpréter l'ensemble de ces observations, on précise la description donnée par l'équation (1) en A.1.1. en introduisant la notion de trains d'onde sous sa forme la plus simple :

$$\underline{\bar{E}}(M, t) = \sum_{t_k} s_0 \exp(2i\pi(\nu_0 t - \sigma_0 \delta(M)) - \varphi_S(t_k)) \pi_\tau(t - t_k) \vec{u}(t_k) \quad (2)$$

où: $\begin{cases} \pi_\tau(t) = 1 \text{ pour } 0 \leq t \leq \tau \\ \pi_\tau(t) = 0 \text{ pour } t < 0 \text{ et } t > \tau \end{cases}$; $\vec{u}(t_k)$ est le vecteur unitaire transverse à la

direction de propagation et fonction aléatoire de t_k , $\varphi_S(t_k)$ une phase aléatoire, constante sur chaque motif, t_k désignant les origines successives des différents trains d'onde de longueur τ avec : $|t_{k+1} - t_k| \geq \tau$.

On suppose ici que dans tout le champ d'observation, la différence de chemin optique entre les rayons issus de S_1 et de S_2 est très inférieure à $c\tau$.

- Représenter schématiquement l'allure de l'évolution temporelle du champ électrique (2) ainsi décrit par la méthode de votre choix.
- On note $\theta(t)$ l'angle entre la direction de \vec{u} et celle \vec{u}_{P_1} de P_1 . Montrer alors que ce modèle simplifié de trains d'onde permet d'interpréter toutes les observations précédentes, en particulier :
 - présence d'interférences sans aucun polariseur,
 - absence d'interférences avec P_1 , P_2 et P_3 seulement,
 - réapparition de ces interférences avec P_4 en plus

A.2 : Analyse de la forme d'un train d'onde : utilisation de l'interféromètre de Michelson :

A.2.1 : Source monochromatique :

Un interféromètre de Michelson est essentiellement constitué de deux miroirs plans (M_1) et (M_2), et d'une lame semi-réfléchissante, la séparatrice, considérée ici comme infiniment mince (figure 4). Une onde lumineuse issue d'une source ponctuelle monochromatique S arrive d'abord sur la séparatrice et donne naissance à deux ondes d'éclairements voisins qui se réfléchissent sur chacun des deux miroirs avant de se recombiner en sortie.

Les miroirs sont supposés ici respectivement exactement perpendiculaires à Oy (M_1) et à Ox (M_2). La séparatrice fait un angle de 45° avec ces directions. (M_2) peut se déplacer le long de l'axe Ox en translation (« chariotage »)

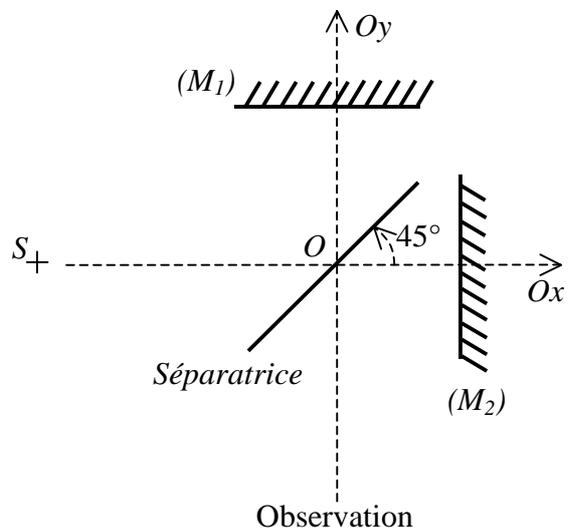


Figure 4

- a) Montrer qu'un tel système est équivalent, du point de vue des observations en sortie, à une lame d'air d'épaisseur e réglable, où S^* remplace S et où S_1 et S_2 jouent alors le rôle de sources secondaires (figure 5).

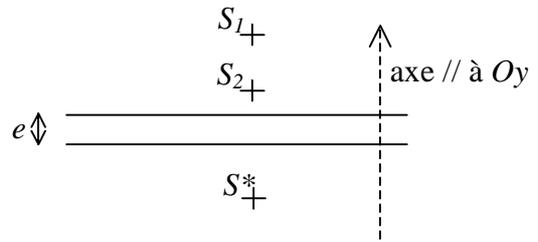


Figure 5

- b) En déduire l'allure de la figure observée sur un écran placé perpendiculairement à Oy suivant qu'il est :
- à une distance d de O ,
 - dans le plan focal image d'une lentille convergente.
- c) Préciser comment évolue qualitativement cette figure dans chaque cas ci-dessus :
- par déplacement de S parallèlement à Ox (en profondeur),
 - par déplacement latéral de S (perpendiculairement à Ox).
- d) En déduire que les interférences ne sont très clairement visibles avec une source étendue que dans le cas d'une « observation à l'infini ». Comment appelle-t-on ce phénomène ? Y a-t-il dans ce cas une limite a priori à l'étendue de la source ?
- e) Établir que l'éclairement observé au point M dans le plan focal image de la lentille L de centre C et d'axe optique parallèle à Oy est de la forme :

$$E = E_0 (1 + \cos(2\pi\sigma_0 \delta(M))) \quad (3)$$

avec $\delta(M) = 2 e \cos(i)$ où i est l'angle formé par CM avec l'axe optique de L .

- f) Dans la pratique, (M_1) et (M_2) sont orientables et la séparatrice est d'épaisseur finie. Expliquer la présence et le rôle d'une compensatrice.
- g) Proposer un protocole de réglage permettant d'obtenir, avec par exemple une lampe spectrale, une figure d'interférences nette, contrastée et lumineuse telle que décrite ci-dessus.

A.2.2 : Obtention d'un profil de raie :

On revient à la description de la lumière comme une suite de trains d'onde envisagée en A.1.3., expression (2). On ne s'intéresse plus ici aux conséquences de la variation aléatoire de la direction de polarisation, déjà étudiées dans la section A.1., mais plutôt à une représentation plus précise de l'enveloppe du train d'onde décrite dans l'expression (2) par la fonction $\pi_\tau(t-t_k)$.

On choisit donc ici de décrire le motif k de la vibration par une enveloppe de la forme $f(t-t_k)$, et donc l'amplitude complexe de la vibration par :

$$\underline{s}(t) = \sum_k \underline{s}_k(t) \quad \text{avec :} \quad \underline{s}_k(t) = f(t-t_k) \exp(i(\omega_0 t - \varphi_k)) \quad \text{où } \omega_0 = 2\pi\nu_0$$

On note $\hat{\underline{s}}_k(\omega)$ la transformée de Fourier de $\underline{s}_k(t)$. On néglige ici l'influence de tout recouvrement entre les motifs.

- a) Montrer que $|\hat{\underline{s}}_k(\omega)|^2$ ne dépend ni de t_k , ni de φ_k .
- b) On généralise la définition de l'éclairement donné en A.1.1, dans le cas d'une onde non monochromatique, par $E(M) = \langle \underline{s} \underline{s}^* \rangle_t$ où la moyenne temporelle est faite sur un très grand nombre de trains d'onde. On définit alors la densité spectrale d'éclairement $B_\omega(\omega)$ associée à la source par $d E = B_\omega(\omega) d\omega$. Montrer en utilisant le formulaire et moyennant quelques approximations que l'on précisera que $B_\omega(\omega)$ est proportionnelle à $|\hat{\underline{s}}_k(\omega)|^2$.
- c) Comment en déduire la densité spectrale en nombre d'onde $B_\sigma(\sigma)$?

- d) On enregistre avec un Michelson réglé en lame d'air l'éclairement issu d'une source décrite par le modèle ci-dessus et arrivant sur une petite région au centre de la figure d'interférences où se trouve un capteur transformant l'intensité lumineuse qu'il reçoit en tension, ce signal étant ensuite acquis sur ordinateur et exploité avec un logiciel disposant de calcul de transformée de Fourier rapide. L'enregistrement est réalisé en « chariotant » (M_2) à vitesse constante v sur une distance totale Δ .
- Généraliser l'expression (3) de A.2.1.e) à cette situation en utilisant la fonction $B_\sigma(\sigma)$. Pourquoi peut-on étendre l'intervalle d'intégration à $]-\infty, +\infty[$?
 - Préciser le lien entre $B_\sigma(\sigma)$ et la transformée de Fourier du signal mesuré. On précisera entre autres le lien entre les fréquences temporelles données par le logiciel et les nombres d'onde intervenant dans $B_\sigma(\sigma)$.
 - Qu'est-ce qui détermine en pratique la résolution spectrale de la mesure ainsi effectuée ?
 - La mesure est-elle si simple à effectuer avec un Michelson tel que ceux qu'on peut utiliser dans les lycées ?
 - Dans quelle technique de spectrométrie ce procédé est-il mis en oeuvre ?
- e) Quels sont les principaux profils de raies obtenus avec des lampes spectrales ?
- f) Quelles sont les différentes causes d'élargissement d'une raie à partir de sa largeur naturelle ?
- g) Quelle relation simple (en ordre de grandeur) existe-t-il entre la largeur spectrale $\Delta\nu$ d'une raie et la durée moyenne τ des trains d'onde associés à cette raie ?

Section B : Paquets d'ondes, vitesse de groupe :

Dans cette section, on considère un phénomène ondulatoire en physique classique, en ne se restreignant plus aux ondes lumineuses (ondes mécaniques par exemple). Dans les parties B.1. et B.2. on se restreint pour simplifier à une description unidimensionnelle.

La grandeur physique qui se propage est notée $X(x, t)$ et est solution d'une équation d'onde linéaire à coefficients réels. On peut donc considérer que X est une superposition d'ondes planes harmoniques et utiliser la notation complexe :

$$(4) \quad \begin{cases} X = \text{Re}(\underline{X}) \\ \underline{X} = \int_{-\infty}^{\infty} \underline{A}(\omega) \exp(i(\omega t - k x)) d\omega \\ \underline{A}(\omega) = A(\omega) \exp(i\varphi(\omega)) \end{cases}$$

Le milieu de propagation est supposé purement dispersif, non absorbant, la propagation dans ce milieu est alors décrite par la relation $k(\omega)$.

B.1 : Description d'un paquet d'onde spectralement étroit, vitesse de groupe :

B.1.1 :

On considère d'abord le cas où la fonction $\underline{A}(\omega)$ n'a de valeurs notables en module qu'au voisinage de la pulsation ω_0 , sur un intervalle étroit $[\omega_0 - \Delta\omega, \omega_0 + \Delta\omega]$ avec la restriction $\Delta\omega \ll \omega_0$.

- a) En considérant le développement limité au premier ordre de la relation de dispersion $k(\omega)$ (resp. de la phase $\varphi(\omega)$) au voisinage de la pulsation ω_0 comme

une approximation suffisante de celle-ci, mettre l'expression de \underline{X} sous la forme du produit d'une porteuse à la pulsation ω_0 par une amplitude complexe modulée de la forme $\underline{F}(t - \frac{x}{v_g})$ où on précisera l'expression de \underline{F} et de v_g en fonction des

données.

- b) Illustrer le résultat obtenu sur un schéma simple et clair, et expliquer à quoi correspondent les vitesses de phase et de groupe.

B.1.2 :

- a) Déterminer la position $x_C(t)$ du maximum de l'enveloppe du paquet d'ondes.
 b) Y a-t-il dans le cadre de cette modélisation déformation du paquet d'ondes lors de sa propagation ?
 c) Comment généraliser qualitativement ces résultats à un paquet d'ondes spectralement large ?

B.2 : Interprétation interférentielle, stationnarité de la phase :

On se propose de retrouver les résultats précédents par une approche interférentielle. Pour cela, on note : $\psi(\omega, t, x) = \omega t - kx + \varphi(\omega)$ la phase de chaque onde constituant le paquet étudié, celui-ci étant toujours supposé spectralement étroit.

B.2.1 :

- a) Établir que $x_C(t)$, défini en **B.1.2.a** est donné par l'équation :

$$\frac{\partial \psi}{\partial \omega}(\omega_0, t, x_C(t)) = 0 \quad (5)$$

- b) En interprétant l'expression intégrale donnée par (4) comme une interférence à ondes multiples, en déduire que le maximum de l'enveloppe du paquet d'ondes est un lieu d'interférences « constructives », mais dont l'état instantané réel dépend de la phase de la porteuse. Pourquoi parle-t-on de stationnarité de la phase ?

B.2.2 :

- a) Établir de même qu'un point donné de l'enveloppe d'abscisse $x_{env}(t)$ est décrit par l'équation :

$$\frac{\partial \psi}{\partial \omega}(\omega_0, t, x_{env}(t)) = C \quad (5')$$

où C est une constante dépendant du point de l'enveloppe choisi.

- b) Interpréter la différence entre $C = 0$ et $C \neq 0$.
 c) Montrer que pour le paquet de largeur spectrale totale $\Delta\omega_{total} = 2 \Delta\omega$ étudié ici,

$$\left| \frac{\partial \psi}{\partial \omega} \right| = \frac{2\pi}{\Delta\omega_{total}} \quad (5'')$$

définit à peu près les extrémités spatio-temporelles du paquet d'ondes.

B.2.3 :

- a) En raisonnant à t fixé, et en exploitant (5''), établir alors un lien simple entre la largeur spatiale totale du paquet Δx et sa largeur spectrale, puis réexprimer cette relation en faisant intervenir la largeur Δk_{total} en pulsations spatiales, que l'on exprimera en fonction de $\Delta\omega_{total}$ et de v_g .

- b) En raisonnant de même à x fixé, déterminer la durée de passage du paquet, Δt , à un endroit donné en fonction de $\Delta\omega_{total}$, et comparer à la relation obtenue en A.2.2.g).

B.3 : Application au sillage des bateaux :

On s'intéresse ici à l'interprétation de la forme générale du sillage d'un bateau en eau profonde et par temps calme telle qu'elle a été donnée par Lord Kelvin en utilisant les idées qui précèdent.

B.3.1 :

- Quelle est la nature des ondes qui interviennent dans un tel problème ? Quelle est la grandeur physique décrite par $X(x, t)$?
- Pourquoi peut-on dans cette étude négliger l'influence de la tension superficielle ?
- Sachant qu'on s'intéresse ici au sillage en eau profonde, montrer que la seule grandeur autre que k et ω qui peut intervenir dans la relation de dispersion est l'accélération de la pesanteur g ?

Vérifier, à l'aide d'une analyse dimensionnelle, que l'on a la relation $\omega^2 = K g k$ où K désigne un coefficient multiplicatif sans dimension.

- Établir que quelle que soit la valeur de K on a $v_\phi(\omega) = 2 v_g(\omega)$ où v_ϕ (resp. v_g) représente la vitesse de phase (resp. de groupe). Dans la suite, on prendra $K = 1$.

B.3.2 :

On suppose que l'on peut considérer les ondes constituant le sillage comme un paquet bi-dimensionnel d'ondes planes de la forme $\underline{A} \exp(i(\omega t - \vec{k}_\alpha \cdot \vec{r}))$ dans le référentiel terrestre supposé galiléen.

Les surfaces d'onde (ici lignes, à deux dimensions) associées à l'onde de vecteur d'onde \vec{k}_α , font l'angle α (variable) avec l'axe Ox support de la vitesse \vec{U} de déplacement du bateau (vitesse supposée constante en direction et en module), \vec{k}_α étant perpendiculaire à ces surfaces (figure 6), son module $k_\alpha(\omega)$ vérifiant la relation de dispersion précédente.

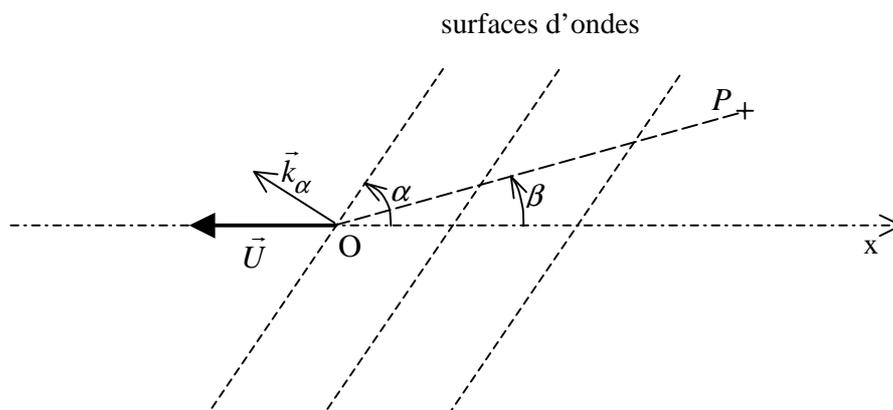


Figure 6

- Ces ondes ayant pour source le point O situé à la proue (avant) du bateau, doivent pour être entretenues efficacement, recevoir le plus possible d'énergie de celui-ci. En déduire que la phase de ces ondes en O doit constamment valoir un multiple entier de 2π .

b) Comment sont alors ces ondes dans le référentiel lié au bateau ?

c) En déduire la relation :
$$k_\alpha = \frac{g}{U^2 \sin^2 \alpha}$$

B.3.3 :

Pour que de telles ondes puissent par superposition donner en un point P (repéré par rapport à la proue par β , cf. figure 6) un ébranlement de la surface libre non nul, elles doivent interférer constructivement.

a) En utilisant la méthode étudiée en **B.2.1.** (stationnarité de la phase), en déduire alors la relation :
$$\tan(\alpha - \beta) = \frac{\tan(\alpha)}{2}$$

b) Cette relation conduit alors à l'expression de β en fonction de α (qu'on ne demande pas d'établir) :
$$\tan(\beta) = \frac{\tan(\alpha)}{2 + \tan^2 \alpha}$$
 dont la courbe représentative est donnée figure 7.

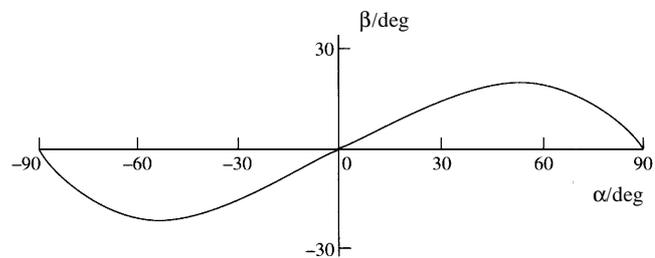


Figure 7

En déduire que le sillage est confiné à l'intérieur du cône de Kelvin dont on précisera l'angle au sommet. Ce cône dépend-il de la vitesse du bateau ?

c) L'allure des crêtes du sillage est donnée par la figure 8. Interpréter cette figure à l'aide d'une démarche interférentielle et de la courbe de la figure 7 (on n'oubliera pas que toutes les ondes considérées sont en phase au point O).

- On interprètera en particulier l'existence de plusieurs branches sur chaque crête.
- Ces crêtes peuvent-elles sur une photo donner accès à la vitesse du navire ?

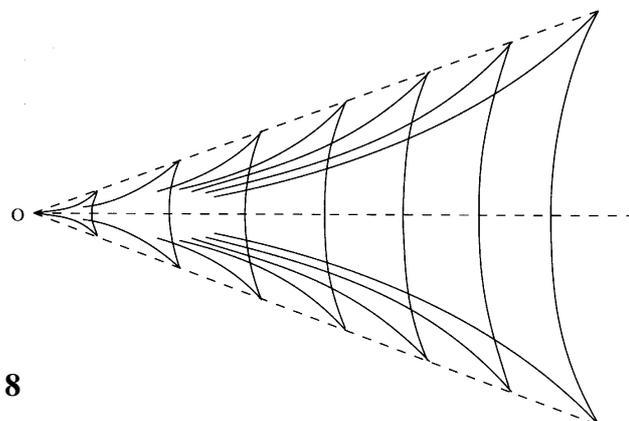


Figure 8

PARTIE 2 . ONDES EN MÉCANIQUE QUANTIQUE: COHÉRENCE ET CONFINEMENT

Dans toute cette partie, dans un souci de simplification, on se restreint à l'étude de phénomènes unidimensionnels, x représentant alors la variable d'espace et t celle de temps.

Données numériques : constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Js ; $\hbar = h / 2\pi$
 masse de l'électron : $m_e = 9,30 \cdot 10^{-31}$ kg ; charge de l'électron : $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C
 masse du proton \approx masse du neutron : $m_p \approx m_n = 1,67 \cdot 10^{-27}$ kg

Section A : Incertitudes

A.1 :

- a) Écrire la fonction $\underline{E}(x,t)$ décrivant l'amplitude complexe du champ électrique d'une onde électromagnétique plane monochromatique polarisée rectilignement se propageant dans le vide, suivant l'axe \hat{x} , de pulsation ω et de vecteur d'onde k .
- b) Établir l'équation de propagation de cette onde à partir des équations de Maxwell. Exprimer la pulsation ω en fonction du vecteur d'onde k et montrer que le vide est un milieu non-dispersif.
- c) Décrire brièvement une expérience mettant en évidence la nature quantique des phénomènes décrits par une telle onde.
Exprimer la relation entre énergie et fréquence d'un photon.

A.2:

- a) Énoncer la relation de de Broglie, pour une particule matérielle de masse m , reliant la quantité de mouvement p , et la longueur d'onde λ .
- b) Interpréter cette relation physiquement.
- c) Calculer λ pour un électron accéléré par une différence de potentiel de 10V. Citer une application.

A.3 :

- a) Décrire une expérience d'interférences entre ondes de matière avec un dispositif de type fentes d'Young, et un faisceau de particules incident monocinétique.
- b) Énoncer ses principaux résultats, en particulier en termes de probabilités (on décrira l'onde associée aux particules permettant d'interpréter simplement ces résultats).
- c) Cette expérience permet-elle de préciser le lien énergie-fréquence des particules dans ce cas ?

A.4 :

- a) Le bon choix pour des particules libres est de relier l'énergie et la fréquence de la même façon que pour des photons. Définir le vecteur d'onde k . En utilisant l'expression classique reliant l'énergie E et la quantité de mouvement p montrer que le vide correspond à un milieu dispersif pour une particule libre de masse m . Définir les vitesses de groupe v_g et de phase v_ϕ pour la fonction amplitude de probabilité ; comparer v_g à v_ϕ et commenter le résultat obtenu.
- b) Montrer alors que les ondes de de Broglie de la forme $\psi(x,t) = \psi_0 e^{i(px-Et)/\hbar}$ satisfaisant cette relation de dispersion sont solutions d'une équation aux dérivées partielles simple que l'on précisera.
- c) Montrer que la généralisation de ce raisonnement lorsque la particule évolue dans un champ de force dérivant d'une énergie potentielle $V(x)$ est compatible avec l'équation postulée par Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x)\psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

- d) Quelle est la propriété importante de l'équation d'évolution de Schrödinger ?
 e) Définir un opérateur \hat{p} représentant la quantité de mouvement p .

A.5 :

- a) Définir la probabilité de trouver la particule à la position x à dx près, et la densité de probabilité associée.
 b) Montrer qu'une onde plane ne peut pas satisfaire les conditions de normalisation de cette fonction.

A.6 :

- a) On reprend donc la notion de paquet d'onde introduite dans la première partie (les notations conventionnelles utilisées ici étant légèrement différentes de celles employées dans la partie **I**) et on définit :

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(kx - \omega t)} g(k) dk$$

où $g(k)$ est la densité spectrale de $\psi(x, t)$. Montrer que la condition de normalisation de la fonction de probabilité est :

$$\int_{-\infty}^{\infty} |g(k)|^2 dk = 1$$

- b) On définit la valeur moyenne de la position et de la quantité de mouvement par $\langle \hat{x}(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx$ et $\langle \hat{p}(t) \rangle = \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} dx$.

On pose $\varphi(p) = g(k) \frac{1}{\sqrt{\hbar}}$. Préciser, à l'aide du formulaire, l'expression de $\varphi(p)$ par une relation intégrale en fonction de $\psi(x, 0)$, puis de $\psi(x, t)$. Montrer que $\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(p)|^2 dp = 1$.

- c) Montrer que $\langle \hat{p} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} p |\varphi(p)|^2 dp$ et que $\langle f(\hat{p}) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(p) |\varphi(p)|^2 dp$
 d) En déduire une interprétation physique de $\varphi(p)$.

A.7 :

- a) On définit l'incertitude de mesure d'une grandeur physique $A(x, t)$:

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}.$$

Énoncer le principe d'incertitude d'Heisenberg relatif à Δx et Δp .

- b) Montrer que, pour le paquet d'onde gaussien défini par : $g(k) = \left(\frac{1}{\pi\sigma^2} \right)^{1/4} e^{-\frac{k^2}{2\sigma^2}}$

on a : $\Delta x \Delta p (t=0) = \hbar / 2$.

- c) On peut établir également la relation d'incertitude énergie-temps $\Delta t \Delta E = \hbar / 2$. Donner une interprétation physique de Δt .
 d) Faire une analogie entre l'incertitude associée à cette fonction de probabilité et les conditions de cohérence d'un paquet d'onde classique discutées en **I.B**. S'agit-il de cohérence spatiale ou de cohérence temporelle ?

A.8 :

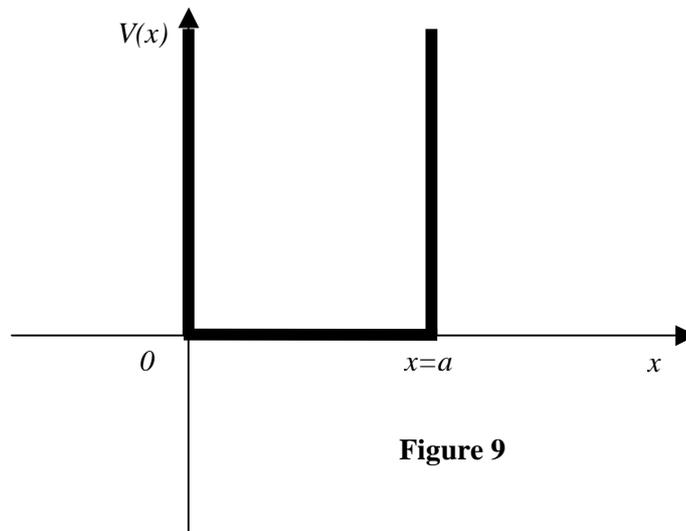
- a) Dans le cas d'une fonction $\varphi(p)$ peu étalée autour de son centre $p_0 = \langle \hat{p}(t) \rangle$, établir que : $\psi(x, t) \approx e^{i(p_0 v_g - E_0)t/\hbar} \psi(x - v_g t, 0)$ où on précisera l'expression de v_g en fonction de $E(p)$ et de ses dérivées (on pourra procéder par analogie avec **I.B.1**). Interpréter physiquement cette relation ; que représentent v_g et E_0 ?
 b) Dans le cas d'une particule de masse m , libre de se déplacer, quelle relation liant p et v_g retrouve-t-on ainsi ?
 c) Ce résultat dépend-il du choix discuté en **II.A.4.a** ?

Section B : Particule piégée dans un puits de potentiel

B.1. Puits de potentiel infini :

B.1.1 :

Citer une des expériences qui ont conduit à l'hypothèse de quantification de l'énergie d'une particule confinée dans l'espace.



B.1.2 :

a) On définit un puits de potentiel $V(x)$ par :
$$\begin{cases} V(x) = 0, & 0 < x < a \\ V(x) = \infty, & x > a, \quad x < 0 \end{cases}$$
. Donner

les conditions aux limites vérifiées par la fonction d'onde ψ , en $x = 0$ et $x = a$.

b) Résoudre l'équation de Schrödinger pour une particule piégée dans le puits et vérifier que les solutions stationnaires peuvent s'écrire : $\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar}$ où

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(kx) \text{ et } E \text{ est l'énergie.}$$

c) Donner les valeurs de k et de E compatibles avec les conditions aux limites et montrer que les valeurs de E autorisées sont discrètes.

B.1.3 :

a) Sans faire un calcul détaillé, estimer un ordre de grandeur de Δp pour une particule dans le premier état.

b) En déduire un commentaire sur la valeur du premier niveau d'énergie trouvé, et expliquer pourquoi les niveaux d'énergie d'une particule confinée doivent être discrets.

c) On piège une particule de masse $m = 10^{-30}$ kg dans un puits d'extension $a = 1.5 \times 10^{-10}$ m. Calculer l'énergie de l'état fondamental et faire un commentaire sur l'ordre de grandeur obtenu.

B.2. Puits de potentiel asymétrique :

B.2.1 :

On considère une particule piégée dans le puits de potentiel de la figure 10 :

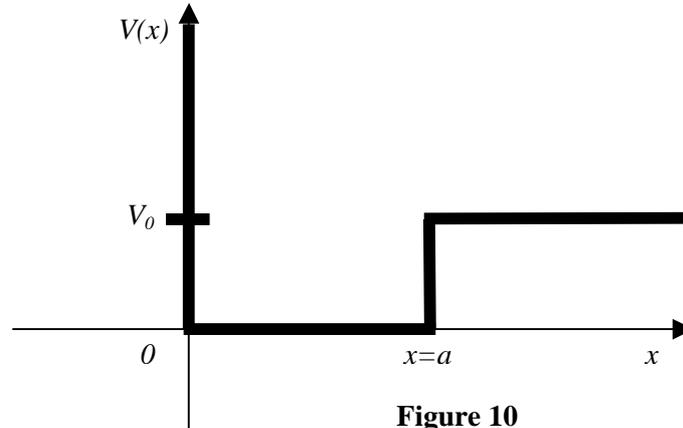


Figure 10

On cherche un état stationnaire de l'équation de Schrödinger de la forme $\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar}$.

- Montrer que, malgré la discontinuité de V en $x = a$, ψ et sa dérivée $\frac{d\psi}{dx}$ sont continues.
- Montrer que, pour $E < V_0$, la fonction d'onde pour un état lié, ou localisé par le puits s'écrit :

$$\begin{cases} \psi(x) = A \sin(qx), & 0 < x < a \\ \psi(x) = B e^{-x/x_0}, & x > a \end{cases}$$

où :

$$E = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}, \quad x_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}}.$$

Il n'est pas demandé de déterminer A et B .

- La solution met en évidence une longueur caractéristique x_0 . Donner une interprétation physique de x_0 . Existe-t-il une longueur équivalente pour une particule matérielle classique ? Donner un exemple de longueur analogue dans un autre domaine de la physique.

B.2.2 :

- Utiliser les conditions aux limites pour en déduire que le vecteur d'onde q doit satisfaire à la relation : $\cotan(y) = -\frac{\sqrt{\gamma^2 - y^2}}{y}$, $y = qa$, $\frac{\hbar^2 \gamma^2}{2ma^2} = V_0$.
- Tracer qualitativement les solutions graphiques de cette équation. On précisera en particulier la pente de la fonction g définie par $g(y) = -\frac{\sqrt{\gamma^2 - y^2}}{y}$ en $y = \gamma$.

B.2.3 :

- Montrer qu'aucun état lié n'existe pour des valeurs de V_0 inférieures à un seuil W que l'on exprimera.
- Donner une interprétation de l'existence de ce seuil.

B.2.4 :

- En prenant $V_0 = W + \varepsilon$, $\varepsilon \ll W$, montrer que $\gamma = \pi/2 + \delta$ où $\delta = \varepsilon\pi/4W$.
- En déduire graphiquement la valeur de y associée à l'état lié.
- Estimer $V_0 - E$ et montrer que $1/x_0 = \pi\delta/2a + O(\delta^2)$. Préciser la signification physique de la divergence de x_0 dans cette limite.

B.2.5 :

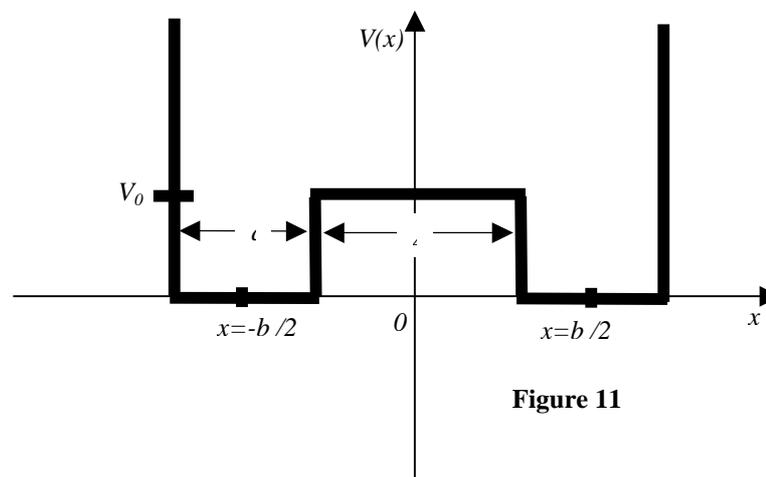
- Justifier l'utilisation de ce puits de potentiel pour modéliser le noyau de deutérium. Estimer la masse réduite des deux constituants du noyau de deutérium.
- L'énergie de liaison du proton et du neutron vaut 2.2 MeV. Que représente cette énergie dans le modèle précédent ?
- Il n'existe pas d'autres états liés pour le noyau de deutérium. En déduire les bornes inférieure et supérieure γ_{inf} et γ_{sup} pour γ .
- Expérimentalement on mesure $a \approx 1.5 \text{ fm}$ ($1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$). Calculer les valeurs de V_0 correspondant à γ_{inf} et γ_{sup} et en déduire dans quel cas limite on se trouve.

B.2.6 :

- Montrer que, dans la limite $V_0 \rightarrow \infty$, le premier niveau d'énergie est : $E_1^0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$.
- Pour $V_0 \gg W$, faire un développement limité de l'équation autour de ce résultat, en prenant $1/\gamma$ comme paramètre de perturbation. Calculer E_1 et x_0 au premier ordre en $1/\gamma$.
- Montrer que $E_1 < E_1^0$ et interpréter ce résultat à partir du principe d'incertitude de Heisenberg.

Section C : Double puits**C.1 :**

On considère une particule de masse m évoluant dans le double puits de la figure 11 :

**Figure 11**

- a) Dans la limite $V_0 \rightarrow \infty$ exprimer l'énergie du premier niveau, E_1^0 , et la dégénérescence g de ce niveau.
- b) Construire dans ce cas ($V_0 \rightarrow \infty$) une base de fonctions d'onde $\psi_{S/A}(x)$ associées avec les g états dégénérés qui sont symétriques (S) et antisymétriques (A) par rapport à l'opération $x \leftrightarrow -x$.
- c) Montrer que ψ_S et ψ_A sont orthogonaux.
- d) Pourquoi ce choix est-il adapté à la levée de dégénérescence quand V_0 devient fini ?

C.2 :

Pour V_0 fini, les fonctions d'onde pour les deux premiers niveaux d'énergie sont :

$$\psi_{S/A}(x) = \pm \alpha \sin(q(b/2 + a/2 + x)), \quad -b + \Delta/2 < x < -\Delta/2$$

$$\psi_S(x) = \beta \operatorname{ch}(x/x_0), \quad \psi_A(x) = \beta \operatorname{sh}(x/x_0), \quad -\Delta/2 < x < \Delta/2$$

$$\psi_{S/A}(x) = \alpha \sin(q(b/2 + a/2 - x)), \quad \Delta/2 < x < -\Delta/2 + b$$

où $E = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$, $x_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}}$.

- a) Justifier ces expressions.
- b) Utiliser les conditions de continuité pour montrer que le vecteur d'onde q doit

$$\tan(qa) = -qx_0 \coth(\Delta/2x_0), \quad (S)$$

satisfaire à la relation :

$$\tan(qa) = -qx_0 \operatorname{th}(\Delta/2x_0), \quad (A)$$

C.3 :

- a) Dans la limite où $x_0 \ll \Delta$ et $V_0 \gg E$, montrer qu'on peut réécrire ces expressions sous la forme :

$$\tan(y) = -\frac{y}{\sqrt{\gamma^2 - y^2}} \varepsilon_{S/A}, \quad y = qa, \quad \frac{\hbar^2 \gamma^2}{2ma^2} = V_0, \quad \varepsilon_{S/A} = 1 \pm 2 \exp(-\gamma \Delta/a)$$

où l'indice « S » (resp. « A ») représente la solution avec fonction d'onde symétrique (resp. antisymétrique).

- b) Commenter les similitudes et différences entre ces résultats et ceux de la question **B.2.2**.
- c) Tracer qualitativement la solution graphique donnant les premiers niveaux symétrique et antisymétrique.

- d) Calculer la valeur $y = y_0$ dans la limite $V_0 \rightarrow \infty$. Montrer que, au voisinage de cette limite, on peut écrire $\tan(y) \approx -\frac{y}{\gamma} \varepsilon_{S/A}$. Développer cette expression près de $y = y_0$ pour montrer que les niveaux d'énergie sont :

$$E_{S/A} \approx E_1 \mp A, \quad E_1 = E_1^0 (1 - 2/\gamma), \quad A = \frac{4E_1^0}{\gamma} \exp(-\gamma \Delta/a)$$

- e) Compte tenu de la forme des fonctions d'onde, expliquer pourquoi l'état (S) est d'énergie inférieure à l'état (A).

- f) À partir du principe d'incertitude justifier que E_S est inférieure à E_1 . Commenter la variation de A en fonction de Δ .

C.4 :

On considère un système de deux puits de potentiel pour lequel la séparation Δ peut varier. Pour tenir compte de la répulsion à courte portée des deux puits il faut ajouter aux énergies $E_{S/A}$ un terme $f(\Delta)$ traduisant cette répulsion.

- Justifier qualitativement que, pour l'état (S), il peut exister une valeur de Δ finie minimisant l'énergie totale du système à double puits.
- Etudier de même le cas de l'état (A).
- À partir de ces résultats définir une énergie de cohésion.
- Citer un exemple de système dont l'énergie de cohésion peut être décrite par un modèle de ce type. Existe-t-il un équivalent classique à cette énergie ?

C.5 :

On revient à la situation de **C.3**, avec Δ imposé. On définit les éléments de matrice $A_{\alpha\beta}$, pour un opérateur \hat{A} par $A_{\alpha\beta} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\alpha}^*(x) \hat{A} \psi_{\beta}(x) dx$.

- Montrer que dans la base formée par ψ_A et ψ_S , l'Hamiltonien est représenté par une matrice diagonale.
- Montrer qualitativement que les fonctions d'onde $\psi_{D/G} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_S \pm \psi_A)$ décrivent les situations où la particule est principalement localisée respectivement dans le puits de droite ou de gauche.
- Montrer que les fonctions d'onde ψ_G et ψ_D forment également une base orthonormée.
- Montrer que, dans cette base, $\hat{H} = E_1 \hat{I} - A \hat{T}$ où \hat{T} est un opérateur de « saut » : $\hat{T} \psi_G = \psi_D$, $\hat{T} \psi_D = \psi_G$ et \hat{I} l'opérateur identité. Exprimer la matrice représentant \hat{T} dans la base formée par ψ_G et ψ_D .

C.6 :

À l'instant $t = 0$ une particule se trouve localisée dans le puits de droite, décrite par la fonction d'onde $\psi(x, t = 0) = \psi_D$.

- Écrire l'expression de $\psi(x, t)$ et donner un temps caractéristique, τ , pour trouver la particule localisée principalement à gauche, dans un état décrit par ψ_G .
- Comment τ varie-t-il avec Δ ?
- Expliquer dans quelle situation un tel modèle peut décrire une molécule d'ammoniac.
- Dans ce cas, on peut estimer que $A \approx 0.5 \times 10^{-4} eV$. Calculer τ .

6. Rapport relatif à la composition de physique

Généralités et commentaires portant sur l'ensemble du sujet

La composition de physique, « Ondes en mécanique classique et quantique : cohérence, paquets d'onde et confinement » porte sur deux aspects de la physique ondulatoire : la notion de cohérence joue un rôle clef dans l'interprétation des phénomènes observés.

Dans la première partie, la cohérence temporelle et la cohérence spatiale d'une source électromagnétique sont étudiées en prenant appui sur l'analyse d'expériences d'interférences. Une application des paquets d'ondes mécaniques à l'interprétation du sillage d'un bateau est également proposée.

Dans la seconde partie, quelques aspects de la mécanique quantique sont discutés : dualité onde corpuscule pour la lumière et les particules élémentaires, confinement d'une particule dans un puits de potentiel, d'abord infini, puis fini et asymétrique et finalement dans un double puits.

Cette épreuve a été construite de telle sorte que les deux parties, classique et quantique, soient indépendantes. Néanmoins l'esprit de l'épreuve est de montrer comment la mécanique quantique s'intègre dans l'ensemble des sujets qui sont au programme de l'agrégation de physique.

Une première notion unificatrice est la cohérence temporelle d'un paquet d'ondes. Celle-ci donne lieu à la fois à la relation entre largeur spectrale et durée de vie d'un train d'ondes et, au travers de la relation de dispersion, à celle entre l'extension spatiale et la largeur spectrale en vecteur d'onde de ce paquet. En utilisant la relation de de Broglie, ces expressions conduisent directement aux relations de Heisenberg. Pour une particule confinée dans un puits de potentiel, la conséquence est un spectre discret des niveaux d'énergie : une particule confinée sur un domaine a , aura une quantité de mouvement minimale, $\geq \sim \frac{h}{a}$. Cet effet, purement quantique, se retrouve pour toute forme de confinement (harmonique, coulombien....) et est à l'origine, notamment, du caractère discret des spectres de raies des atomes et molécules.

Cette relation étroite entre confinement et spectre d'énergie est illustrée de façon plus précise en remplaçant le puits infini par un puits de profondeur finie : la fonction d'onde d'une particule possède une amplitude non nulle à l'extérieur du puits, dans la partie interdite à une particule classique du point de vue de l'énergie. La particule est donc moins confinée et en conséquence l'énergie du premier niveau est réduite. Le puits semi-infini, étudié en section 2B est donc très riche en phénomènes physiques, à la fois généraux et spécifiques à la modélisation du noyau de deutérium.

Dans la dernière partie, le puits semi-infini est remplacé par un puits double qui sert à illustrer plusieurs phénomènes de la physique quantique. La particule peut passer d'un puits à l'autre par effet tunnel et cette « délocalisation » permet, une fois de plus, la réduction de l'énergie du niveau fondamental par rapport au cas du puits infini. Cette « oscillation de Rabi » est à l'origine du fonctionnement du maser à ammoniac dont on obtient ainsi un modèle simple. Cette récupération d'énergie par délocalisation donne lieu à une force d'attraction entre les deux puits. Dans ces conditions, si on permet à la distance D entre les puits de varier, on obtient un modèle phénoménologique de la cohésion moléculaire. On montre ainsi l'existence d'une énergie de cohésion purement quantique qui vient de la délocalisation de la particule entre les deux puits. Ce modèle s'applique, par exemple, à la molécule H_2 dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

Globalement, la physique classique (partie 1) et la physique quantique (partie 2) ont sensiblement rapporté le même nombre de points aux candidats. De plus, les deux parties sont abordées dans un grand nombre de copies.

En ce qui concerne la partie 1, le début 1.A.1 fait souvent l'objet de bonnes réponses. Mais celles obtenues à propos du rôle de la polarisation et des résultats de l'expérience d'Arago sont trop souvent décevantes.

La section B met davantage de candidats en difficulté. S'il est vrai que la description du paquet d'ondes spectralement étroit est correctement étudiée dans un certain nombre de bonnes copies, la stationnarité de la phase et le problème de Kelvin sont rarement abordés.

La situation est un peu la même pour la partie 2. Le début (section A et section B jusqu'à B.2.4) est convenablement traité mais la résolution graphique arrête souvent les candidats. La section C n'est malheureusement abordée que dans quelques rares copies.

Commentaires spécifiques

Partie 1

A1.1 Le théorème de Malus et le phénomène de stigmatisme sont souvent évoqués, mais la nature des ondes à la sortie du laser ou au niveau des sources secondaires est rarement précisé. Cela conduit les candidats, en A1.1d à ne s'intéresser que trop rarement à la dépendance en $1/r$ de l'amplitude des ondes sphériques. Par ailleurs, la lame semi-réfléchissante divise l'énergie par 2 sur chaque voie sur laquelle l'amplitude n'est donc divisée que par un facteur $\sqrt{2}$.

A1.2 et A1.3 Beaucoup de candidats n'ont pas une représentation simple du fonctionnement des polariseurs ou de la loi de Malus associée. Il en résulte des réponses confuses. En outre, même parmi ceux qui connaissent ce fonctionnement, peu donnent des résultats corrects pour l'expérience d'Arago, même s'ils obtiennent une expression correcte de l'éclairement en sortie, après P1, P2 et P3. La notion même de trains d'onde semble être mal connue ou mal maîtrisée.

A2.1 On attend des réponses précises afin de parvenir à la notion de localisation à l'infini des interférences en lame d'air en évitant tout calcul fastidieux. Peu de candidats savent répondre à cette exigence de rigueur et de précision, d'où, dans une très large mesure, l'impossibilité de conclure. La description du réglage de l'interféromètre de Michelson est très rarement menée avec méthode et précision. Cet appareil est pourtant d'usage courant, en particulier à l'épreuve de montage. Et ce flou dans la démarche ne peut que desservir les candidats lors d'une utilisation concrète de cet appareil.

A2.2 Cette question est rarement abordée dans l'ensemble. Seuls les profils de raies sont bien connus.

B1.1 La décomposition du paquet d'ondes en porteuse et modulante est souvent mal comprise, ce qui montre qu'il en est de même de la notion de vitesse de groupe. Il est toutefois à noter que quelques excellentes copies révèlent une compréhension profonde du lien qui existe entre largeur temporelle et largeur spectrale.

Partie 2

A1c L'expérience qui vient à l'esprit le plus fréquemment est l'effet photo-électrique. Mais on ne doit pas ignorer la physique du corps noir pour lequel l'hypothèse quantique de la lumière résout le problème de la divergence de la densité d'énergie à haute fréquence quelle que soit la température.

A2c Trop souvent, les candidats font maladroitement intervenir la vitesse de la lumière dans le calcul de la quantité de mouvement.

A3c Il est essentiel de procéder à une interprétation probabiliste. L'addition des amplitudes des fonctions d'onde permet de justifier l'obtention d'interférences et l'allure de la densité de probabilité. On associe ainsi la nature corpusculaire pour les impacts individuels et la nature ondulatoire pour expliquer l'obtention de ces figures.

A6 et A7c Les parties 6 et 7 sont convenablement faites. Mais la relation de Heisenberg énergie temps met souvent les candidats en difficulté : peu d'entre eux identifient Δt comme le temps de passage d'une particule à un endroit donné. Cette notion est étudiée avec davantage de précision dans la partie A8. Rappelons une interprétation classique de Δt : c'est le temps de passage d'un paquet d'ondes.

B1.1 Historiquement, l'expérience de Frank et Hertz est la preuve définitive de la nature discrète des niveaux d'énergie électronique des atomes. Mais les expériences de spectroscopie montrant des raies d'émission et d'absorption discrètes sont également très convaincantes.

B1.3 Avec le confinement de la particule, un état $p=0$ est exclu. En posant $\Delta x=a$, on obtient le bon ordre de grandeur pour le niveau fondamental. On voit donc que l'incertitude de Heisenberg et le spectre discret sont intimement liés. Le fait qu'une particule dont les caractéristiques sont celles de l'électron, piégée dans un puits dont la taille a un ordre de grandeur atomique, ait un premier niveau d'énergie de quelques électrons-volts n'est pas dû au hasard.

B2.1c L'effet de peau qui est dû à la dissipation d'énergie dans un conducteur réel n'est pas un bon exemple, même s'il est effectivement choisi dans un autre domaine de la physique. Or, nous avons à faire à un effet de pénétration virtuelle. Il faut envisager la réflexion frustrée d'une onde électromagnétique et la pénétration « virtuelle » d'une onde évanescente.

B2.3 L'existence d'un seuil existe s'explique ainsi : pour une valeur faible de V_0 , le prix à payer en énergie cinétique pour localiser la particule dans le puits est trop forte. Ce n'est que pour $V_0 > W$ qu'un état lié peut apparaître. Pour cette valeur W de V_0 , la longueur de « localisation » x_0 diverge.

B2.5 L'énergie de liaison, $V_0 - E_1$ est mal identifiée.

B2.6c On trouve systématiquement $E_1 < E_1^0$ pour V_0 fini car x_0 est fini. Ceci est, une fois de plus, un effet purement quantique.

SESSION DE 2005

**concours externe
de recrutement de professeurs agrégés**

section : sciences physiques

option : physique

composition de chimie

Durée : 5 heures

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

Tout document et tout autre matériel électronique sont interdits.

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

N.B. : *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 devez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

Tournez la page S.V.P.

Le sujet traite de l'élément titane, de la préparation du métal et de quelques applications de cet élément en chimie minérale et en chimie organique. Les trois parties sont totalement indépendantes.

Les deux pages en annexe contiennent certaines figures du texte qu'il convient de compléter et de rendre avec la copie. Du papier millimétré est à la disposition des candidats.

Avertissements :

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

Les réponses seront systématiquement justifiées par des arguments précis et concis.

Données

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Isotopes du titane :

Isotope	^{46}Ti	^{47}Ti	^{48}Ti	^{49}Ti	^{50}Ti
Abondance atomique (%)	8,0	7,8	73,4	5,5	5,3

Numéros atomiques : Ti : 22 ; V : 23

Rayons ioniques : (en pm = 10^{-12} m) : Ti^{4+} (coordination 6) : 74 et O^{2-} : 126

Masses molaires : $M(\text{O}) = 16,00 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Ti}) = 47,88 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g.mol}^{-1}$.

Métaux	titane	chrome	fer	nickel	cuivre
Masse volumique à 25°C (10^3 kg/m^3)	4,51	7,15	7,87	8,90	8,96

Halogénures de titane :

Halogénure	État physique à 25°C	T fusion (°C)	T ébullition (°C)
TiCl_4	Liquide incolore	-24	136,5
TiBr_4	Solide orange	38	233
TiI_4	Solide brun-noir	155	377

Correspondance d'unités : $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Données thermodynamiques : grandeurs à 298 K et sous 1 bar, sauf indication contraire

Changements d'états :

Composé	$t_{\text{fusion}} (^\circ\text{C})$	$t_{\text{ébullition}} (^\circ\text{C})$	$\Delta_{\text{fus}}H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{vap}}H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$
Ti	1668	3287	16,0	429
TiO_2 (rutile)	1830			
TiCl_4	-24	136,5	9,4	35,1
Mg	650	1090		
MgCl_2	708	1412		

Enthalpie de formation et entropie standard :

Composé	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	Composé	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
$\text{Ti}_{(s)}$	-	30,7	$\text{O}_{2(g)}$	-	205

Ti _(g)	469,9	180,3	C _{graphite}	-	5,7
TiO _{2(s)}	-945	50,3	CO _(g)	-110,5	197,6
TiCl _{4(g)}	-763	354,8	Cl _{2(g)}	-	223

Autres données thermodynamiques :

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Produits de solubilité dans l'eau : $pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38,9$; $pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15,1$

Solubilité de FeSO₄ dans l'eau froide : 0,5 mol.L⁻¹.

Constante de stabilité du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$: $\log(\beta) = 2,3$.

Potentiels standard d'oxydoréduction à 25°C :

$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$

Acide sulfurique : 1^{ère} acidité forte, $pK_{a2} = 1,9$.

Méthode de Slater pour le calcul de l'énergie d'un atome poly-électronique :

Cette méthode semi-empirique prend en compte l'effet d'écrantage de la charge du noyau vue par un électron à cause de la présence des autres électrons. Dans ce modèle, l'énergie d'une orbitale atomique vaut :

$$E_{oa} = E_o \times (Z - \sigma_{oa})^2 / n_{eff}^2$$

où $E_o = -13,6 \text{ eV}$, Z est la charge du noyau et n_{eff} est égal au nombre quantique principal de l'orbitale atomique n lorsque $n = 1, 2$ ou 3 et vaut $3,7$ pour $n = 4$.

Le coefficient d'écran d'une orbitale atomique (σ_{oa}) est la somme des coefficients pour chaque électron qui se déterminent à partir des valeurs résumées dans le tableau ci-dessous.

électron n°"i" (subit l'effet d'écran)	1s	0,30				
	2s, p	0,85	0,35			
	3s, p	1	0,85	0,35		
	3d	1	1	1	0,35	
	4s, p	1	1	0,85	0,85	0,35
	1s	2s, p	3s, p	3d	4s, p	
électron n°"j" (créé l'effet d'écran)						

Partie A : Le titane et ses composés

I - L'élément titane.

I.1 - Donner la définition du terme isotope. Illustrer par un exemple.

I.2 - En faisant l'approximation que la masse molaire atomique de chacun de ses isotopes exprimée en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ est égale à son nombre de masse, calculer la masse molaire atomique de l'élément titane.

I.3 - Donner la configuration électronique de l'atome de titane dans son état fondamental.

I.4 - On se propose de vérifier que cette configuration est bien celle de l'état fondamental en calculant la différence d'énergie entre cette configuration (notée Ti) et la configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$ (notée Ti^*) en utilisant les règles de Slater.

a. Donner l'expression de la différence d'énergie entre ces deux configurations ($E(\text{Ti}^*) - E(\text{Ti})$) en fonction des énergies des orbitales atomiques $E_{3d}(\text{Ti}^*)$, $E_{3d}(\text{Ti})$ et $E_{4s}(\text{Ti})$.

b. On donne la valeur de l'énergie de ces orbitales atomiques dans le cadre du calcul de Slater : $E_{3d}(\text{Ti}^*) = -13,15 \text{ eV}$, $E_{3d}(\text{Ti}) = -20,13 \text{ eV}$ et $E_{4s}(\text{Ti}) = -9,86 \text{ eV}$. Conclure quand à la position relative de ces 2 niveaux.

I.5 - Par la même méthode, on veut déterminer l'énergie de première ionisation de l'atome de titane depuis sa configuration fondamentale.

a. Définir cette énergie d'ionisation en indiquant les 2 configurations électroniques mises en jeu dans ce processus.

b. Calculer cette énergie d'ionisation par la méthode de Slater.

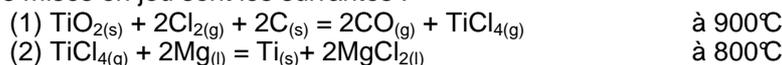
II – Les halogénures de titane.

II.1 - Donner la formule VSEPR du chlorure de titane(IV). Indiquer la géométrie de cette molécule et son caractère polaire ou non.

II.2 - Justifier l'évolution des températures de fusion et d'ébullition des halogénures de titane lorsque l'on passe de TiCl_4 à TiI_4 .

III – La métallurgie du titane.

Les deux principaux minerais de titane sont le rutile (TiO_2) et l'ilménite (FeTiO_3). Ce dernier étant plus abondant que le rutile, une étape préliminaire permet d'extraire l'oxyde de titane de l'ilménite. Le passage de l'oxyde au métal est difficile et nécessite la mise en œuvre d'un protocole coûteux mis au point par le Luxembourgeois Kroll (1932). Ce procédé utilise les propriétés spécifiques du tétrachlorure de titane TiCl_4 . On se propose d'étudier l'aspect thermodynamique de ce procédé. Les réactions chimiques mises en jeu sont les suivantes :



On obtient ainsi le métal titane sous la forme d'éponge qui est ensuite refondue pour obtenir des lingots.

La figure 1 donne le diagramme d'Ellingham, rapporté à 1 mol de dioxygène, pour quelques composés.

III.1 - Rappeler le principe de construction du diagramme d'Ellingham. Indiquer comment on l'utilise pour prévoir le sens d'évolution d'une réaction chimique à l'aide des couples $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Une démonstration précise est attendue.

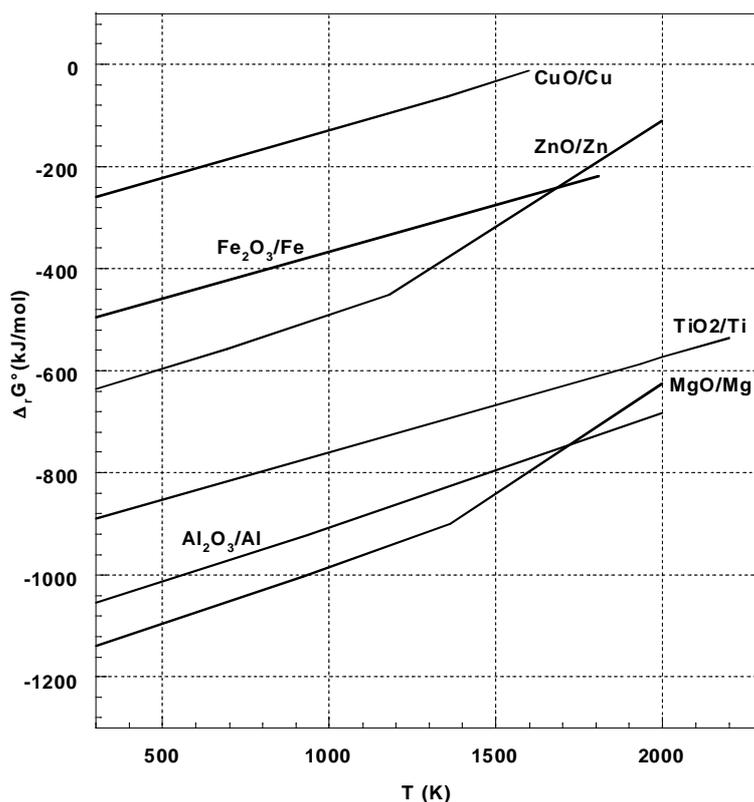


Figure 1 : diagramme d'Ellingham pour quelques couples Oxyde/Métal tracé pour 1 mol de dioxygène.

III.2 - Expliquer pourquoi la réduction directe de l'oxyde de titane par un métal n'est pas utilisée ?

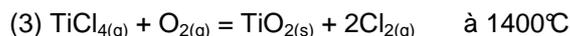
III.3 - Beaucoup d'oxydes de métaux peuvent être réduits par le carbone. Dans les conditions opératoires utilisées, c'est le couple CO/C qui est mis en jeu.

- Tracer la courbe d'Ellingham pour ce couple dans le domaine de température 500-2000 K sur la figure 1 reproduite en annexe, à rendre avec la copie.
- Montrer que la réduction de TiO₂ est possible et estimer graphiquement la valeur de la température d'inversion de cette réaction.

III.4 - En fait, cette réaction n'est pas utilisée industriellement. On s'intéresse ici à l'équilibre (1) mis en œuvre dans le procédé Kroll.

- En utilisant l'approximation d'Ellingham, montrer que cet équilibre est favorisé dans le sens direct quelque soit la température.
- Pourquoi utilise-t-on une température de 900°C, qui est une température intermédiaire en métallurgie ?
- Comment peut-on séparer le chlorure de titane du mélange réactionnel à la suite de cette première étape ?

III.5 - Le procédé au chlore est aussi utilisé pour préparer le dioxyde de titane pur selon la réaction suivante :



On étudie cet équilibre à la température de 1400°C à laquelle la constante d'équilibre vaut $K' = 230$. Le volume total de l'enceinte est de 100 L.

- On part d'un mélange formé de 2 mol de chacun des réactifs TiCl₄ et O₂. Déterminer les quantités de matière de tous les constituants ainsi que les pressions partielles des gaz à l'équilibre.

- b. Dans une deuxième expérience, on part de 1 mol de dioxyde de titane et de 20 mol de dichlore. Quelle sera la composition du système lorsqu'il n'évoluera plus ?
- c. Quel est l'effet d'une variation de pression totale, à composition constante et température constante, sur l'équilibre (3) ?

IV - Synthèse du dioxyde de titane par le "procédé au sulfate"

Le minerai utilisé contient surtout le minéral ilménite (FeTiO_3) dans lequel l'élément fer est au degré d'oxydation +II mais aussi de l'oxyde de fer(III) en quantité non négligeable. Les étapes de ce procédé sont les suivantes :

Attaque à chaud du minerai par l'acide sulfurique concentré : les ions fer(II) et fer(III) passent en solution et l'élément titane donne des ions titanyle $\text{TiO}_{\text{aq}}^{2+}$.

Réduction des ions fer(III) en ions fer(II)

Précipitation du sulfate de fer(II) par refroidissement

Hydrolyse des ions titanyle à l'ébullition de la solution : il se forme l'hydroxyde de titanyle ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) à l'état solide.

Calcination de l'hydroxyde de titanyle pour obtenir le dioxyde de titane pur.

IV.1 - Solution d'acide sulfurique.

- a. Quelles sont les espèces prépondérantes présentes dans une solution aqueuse d'acide sulfurique concentrée ($c > 1 \text{ mol.L}^{-1}$) ?
- b. Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide sulfurique de concentration introduite de $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.
- c. Peut-on de la même façon calculer le pH d'une solution concentrée ? Justifier.

IV.2 - Si la solution est assez concentrée en ions fer(II), on observe la formation d'un précipité de sulfate de fer(II) lors du refroidissement de la solution.

- a. Quelle conclusion peut-on en tirer sur une grandeur thermodynamique liée à cet équilibre de précipitation ?
- b. Compte tenu de la réponse à la question IV.1, écrire l'équilibre de précipitation de FeSO_4 à partir de la solution en milieu sulfurique concentré.

IV.3 - Élimination des ions fer(III).

Pour éviter la formation d'hydroxyde de fer(III) lors de l'hydrolyse des ions titanyle, il est nécessaire d'éliminer les ions Fe^{3+} présents dans la solution.

- a. Déterminer le pH d'apparition de l'hydroxyde de fer(III) lorsqu'on ajoute, sans variation de volume, de la soude concentrée à une solution d'ions fer(III) de concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
- b. Proposer une autre méthode pour éliminer les ions fer(III) de la solution sans ajouter de nouvelles impuretés à la solution. Donner le nom de ce procédé.
- c. Pour vérifier l'absence d'ions fer(III) dans la solution, on réalise le test utilisant les ions thiocyanate SCN^- . À 10 mL de la solution à analyser, on ajoute $10 \mu\text{mol}$ de thiocyanate de potassium (KSCN). Quelle est la concentration limite de détection des ions fer(III) sachant que la coloration est visible si la concentration de l'espèce colorée est supérieure à $1.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$?

V - La structure cristalline du dioxyde de titane.

Le dioxyde de titane existe sous différentes variétés allotropiques. On se propose ici d'étudier la structure de la forme rutile. Sa structure dérive d'un empilement hexagonal quasi compact d'anions O^{2-} dans lequel les cations occupent la moitié des sites octaédriques.

On considère pour l'instant une structure hexagonale compacte formée d'un seul type d'atomes considérés comme des sphères dures de rayon R.

V.1 – Compléter la figure 2 (sur l'annexe à rendre avec la copie) afin de représenter le mode d'empilement des plans d'atomes successifs dans une telle structure hexagonale compacte.

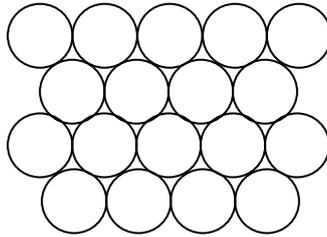


Figure 2 : Premier plan atomique dans un empilement compact.

V.2 - Situer les sites tétraédriques et octaédriques sur cette figure.

V.3 - Maille dans une structure hexagonale.

- Dessiner la maille conventionnelle que l'on utilise pour décrire une structure hexagonale dans le cas général.
- Indiquer les relations particulières vérifiées par les paramètres d'une telle maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). On ne demande pas de calculer la hauteur de la maille de la structure hexagonale compacte.
- Quel est le nombre de nœuds par maille ?

V.4 – Maille conventionnelle de la structure hexagonale compacte

- Dessiner la position des atomes dans la maille en représentant la position du centre des atomes.
- Indiquer le nombre d'atomes par maille.

V.5 - L'empilement hexagonal compact a la même compacité que la maille cubique faces centrées et les sites interstitiels sont de même nature. Utiliser cette analogie pour calculer la taille d'un site octaédrique en fonction du rayon atomique R des atomes de l'empilement.

V.6 - Dans le cas du dioxyde de titane TiO_2 , montrer que la condition de stabilité de l'empilement est satisfaite à partir des rayons ioniques de Ti^{4+} et O^{2-} .

En réalité, la structure de TiO_2 rutile est décrite dans une maille quadratique ($a = b = 459,4$ pm et $c = 295,9$ pm et les 3 angles sont droits) ; elle est donnée sur la figure 3.

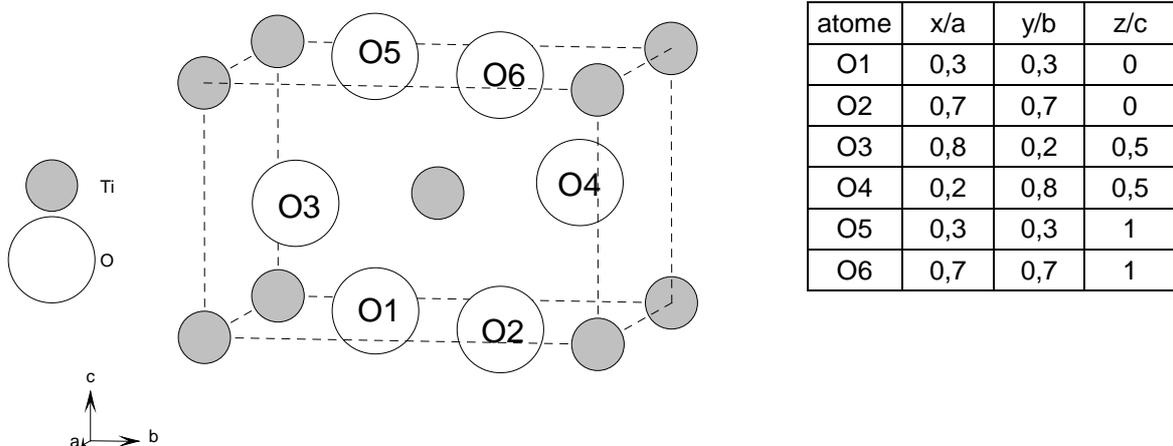


Figure 3 : détail de la structure cristalline de TiO_2 rutile. Les atomes de titane sont situés aux sommets et au centre de la maille. Les coordonnées réduites ($x/a, y/b, z/c$) des atomes d'oxygène sont données dans le tableau.

V.7 – Contenu de la maille.

- Montrer que la répartition des atomes donnée par cette figure et par le tableau des coordonnées atomiques est bien en accord avec la formule TiO_2 .
- Calculer la masse volumique de TiO_2 .

Pour déterminer les paramètres de maille d'un composé cristallisé, on utilise la technique de diffraction des rayons-X sur poudre. Dans un cristal, les plans réticulaires d'indice de Miller (hkl) sont séparés d'une distance d_{hkl} . La figure 4 donne une définition géométrique des indices de Miller qu'il n'est pas indispensable de connaître pour la suite.

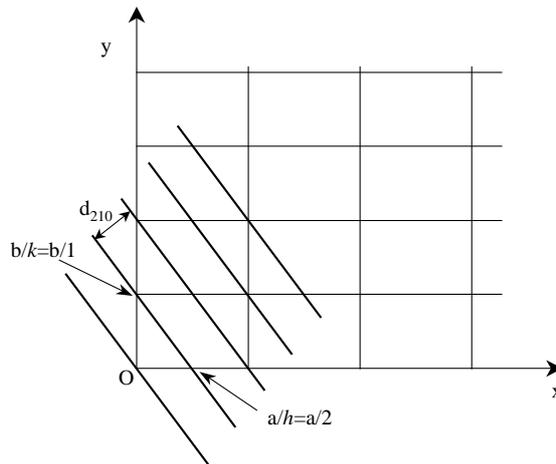


Figure 4 : définition géométrique des indices de Miller. Pour plus de clarté, la figure donne la projection du réseau dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) . L'exemple donné correspond aux indices $(2\ 1\ 0)$, c'est-à-dire que $h=2$ et $k=1$ et $l=0$. L'un des plans de cette famille coupe les axes en $a/h = a/2$, $b/k = b/1$ et est parallèle à \vec{c} .

Dans le cas d'une symétrie quadratique, la distance inter-réticulaire pour la famille de plans (hkl) est égale à :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{(h^2+k^2)/a^2+l^2/c^2}}$$

Tous les plans correspondant à la même distance inter-réticulaire contribuent à la raie de diffraction située à l'angle θ_{hkl} donné par la relation de Bragg :

$$2 d_{hkl} \times \sin\theta_{hkl} = \lambda.$$

Une poudre est formée d'un ensemble de petits cristaux orientés dans toutes les directions. C'est ainsi que toutes les familles de plans (hkl) peuvent donner une raie de diffraction dans un diagramme de poudre. Dans le cas de TiO_2 rutile on obtient le diagramme de la figure 5 (la longueur d'onde des rayons X utilisés est $\lambda = 154,06$ pm).

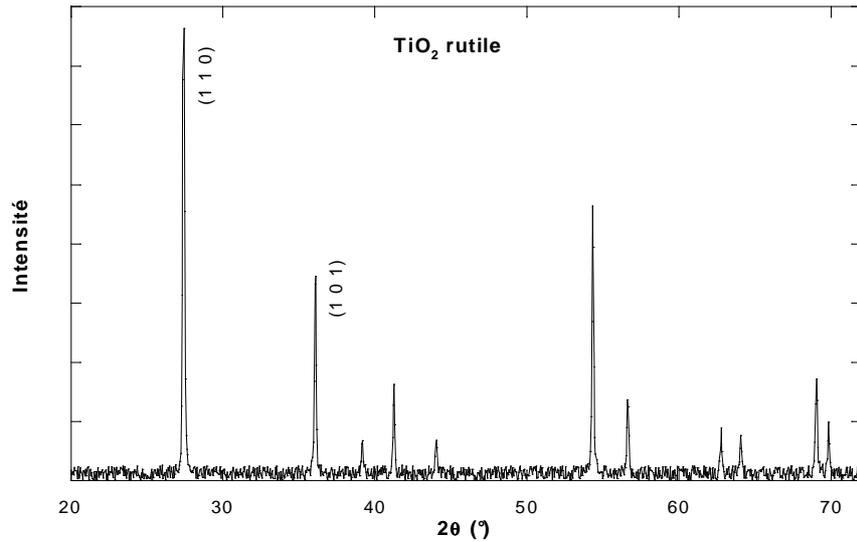


Figure 5 : diagramme de diffraction des rayons-X pour un échantillon de TiO_2 . L'abscisse est donnée en fonction de l'angle 2θ , où θ est l'angle de Bragg.

V.8 - Les deux premières raies du diagramme de diffraction correspondent respectivement aux indices (1 1 0) et (1 0 1). Calculer d_{hkl} et en déduire la valeur précise de l'angle de diffraction ($2\theta_{hkl}$) pour ces deux raies.

V.9 - Le dioxyde de vanadium existe sous une forme allotropique isotype de TiO_2 rutile. Cela signifie que les atomes occupent des positions très proches dans les deux structures. Par contre, la maille n'a pas exactement la même taille. Sur le diagramme de diffraction du dioxyde de vanadium, les deux premières raies sont situées en $2\theta = 27,67^\circ$ et $2\theta = 37,09^\circ$.

- a. Déterminer les paramètres de maille de cette variété de dioxyde de vanadium.
- b. Justifier l'évolution des paramètres de maille observée lorsque l'on passe de TiO_2 à VO_2 .

Partie B : Les applications du titane et de ses composés

I – Les Alliages contenant du titane.

I.1 – Généralités

- Indiquer les avantages de l'utilisation du titane en construction mécanique.
- Citer les deux types d'alliages que l'on peut rencontrer lorsque l'on mélange deux métaux et préciser quelles sont les conditions structurales favorables à chacun des ces deux types.

I.2 – On considère maintenant le diagramme binaire fer-titane donné sur la figure 6, limité au domaine compris entre le fer pur et le composé défini de formule chimique TiFe. À l'état solide, le titane est légèrement soluble dans le fer pour des températures supérieures à 600°C. Il se forme alors une solution solide notée α .

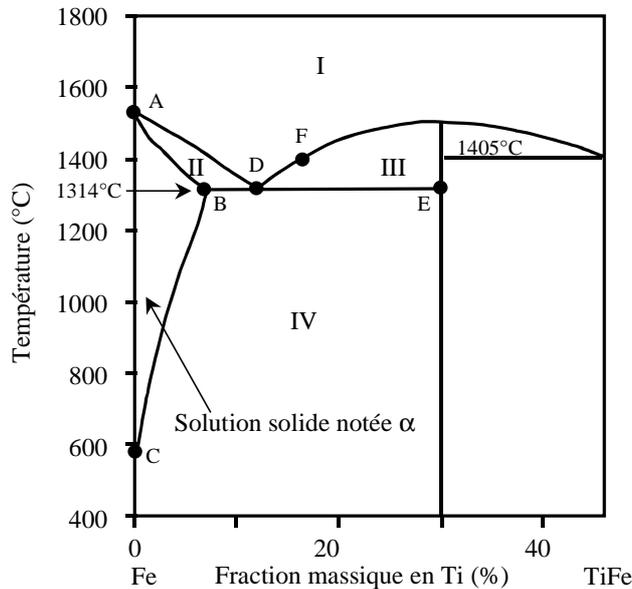


Figure 6 : partie du diagramme solide-liquide fer-titane ($0 \leq w(\text{Ti}) \leq 0,46$)

N.B - : le diagramme est gradué en pourcentage massique en titane.

- Déterminer la composition molaire du composé défini correspondant à l'abscisse $w(\text{E}) = 0,30$. En déduire la formule chimique de ce composé.
- Indiquer la nature des phases en présence dans les domaines I à III.
- Même question pour le domaine IV en considérant les cas $T < 600^\circ\text{C}$ et $T > 600^\circ\text{C}$.
- Calculer la variance d'un mélange de composition en titane comprise entre $w(\text{B}) = 0,075$ et $w(\text{E}) = 0,30$ à la température de 1314°C . Que peut-on déduire de cette valeur ?
- Donner l'allure de la courbe de refroidissement que l'on obtient en partant d'un mélange à 1700°C pour les deux compositions suivantes : $w(\text{D}) = 0,125$ et $w = 0,20$.
- On porte 100 g d'un mélange de composition $w(\text{Ti}) = 0,20$ à la température de 1400°C . Quelle est la masse de titane à l'état liquide ? On précise que le point F a pour coordonnées ($w(\text{F}) = 0,17$; $T(\text{F}) = 1400^\circ\text{C}$).

II - Cinétique de la photo-catalyse par TiO_2 .

Des études récentes ont montré l'intérêt que présente l'utilisation du dioxyde de titane en tant que semi-conducteur permettant la photo-décomposition des agents organiques potentiellement dangereux aussi bien dans les eaux destinées à la consommation humaine que dans les eaux usées. Le solide, sous la forme de très petite particules, est mis en suspension dans la solution à traiter. L'absorption de la lumière par ce semi-conducteur entraîne l'excitation d'un électron qui peut ainsi se déplacer dans le solide et permettre à des réactions d'oxydoréduction de se produire avec les molécules organiques adsorbées à la surface de la particule.

Le bilan de ce processus complexe est en fait une oxydation des molécules organiques par le dioxygène présent en solution. La photo-décomposition d'une substance organique est considérée complète si les produits de la réaction sont CO_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} et H_2O , selon la nature des éléments chimiques contenus dans la molécule organique de départ. On parle alors de minéralisation totale du polluant.

Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans la photo-décomposition on utilise des molécules modèles comme des colorants organiques. La solution contenant le colorant et la suspension de TiO_2 est éclairée par une lampe UV et est laissée au contact de l'air afin de maintenir la concentration en dioxygène constante. On se propose d'analyser les résultats obtenus avec le rouge de Congo, l'alizarine S et le bleu de méthylène.

II.1 - L'activité du dioxyde de titane pour la photo-décomposition n'est significative que si la taille des particules est inférieure à 100 nm (en diamètre). Proposer une explication à cette constatation.

II.2 - La concentration en colorant est mesurée par la technique de l'absorption UV-visible d'un prélèvement de la solution au cours de la réaction. La figure 7 donne le spectre d'absorption du bleu de méthylène en solution dans l'eau.

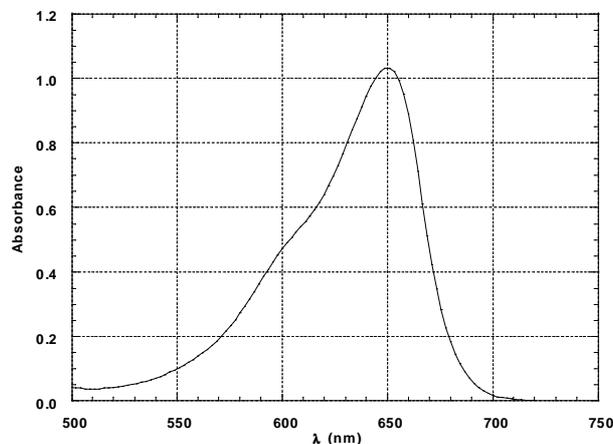


Figure 7 : spectre d'absorption du bleu de méthylène.

- Quelle longueur d'onde faut-il utiliser pour faire l'étude cinétique dans le cas du bleu de méthylène. Justifier.
- Rappeler la loi de Beer-Lambert en donnant la signification et l'unité habituellement utilisée pour chaque terme.
- Montrer que si cette loi s'applique, on peut effectivement suivre la cinétique de la réaction de photo-décomposition par la mesure de l'absorbance d'un prélèvement. On précise que tous les produits de cette décomposition sont incolores.

II.3 - On s'intéresse au cas du bleu de méthylène dont la formule brute est $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$. La formule développée est donnée sur la figure 8.

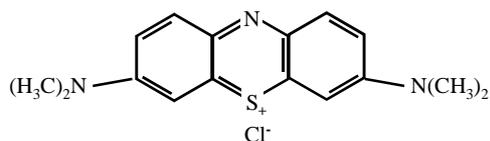


Figure 8 : formule développée du bleu de méthylène.

- Écrire et équilibrer l'équation de la minéralisation totale de ce colorant.
- Cette réaction peut-elle être un processus élémentaire ? Justifier.
- En supposant que cette réaction admet un ordre par rapport à chaque réactif, quel est l'expression générale de la vitesse de disparition du bleu de méthylène ?

II.4 - La figure 9 donne l'évolution au cours du temps de la concentration en colorant pour les trois expériences étudiées.

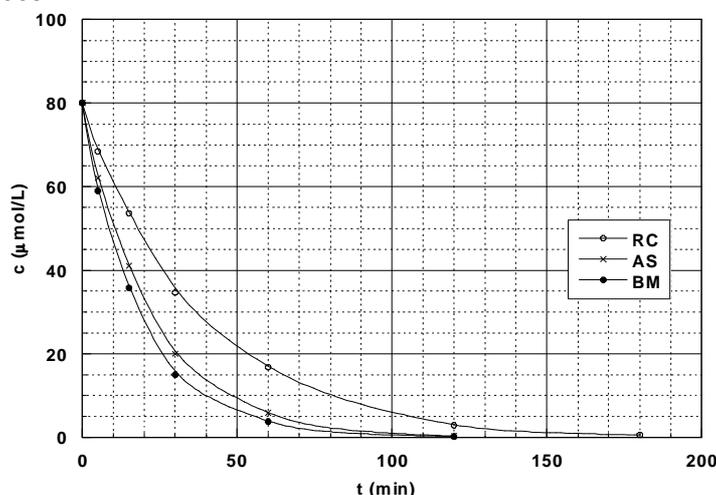


Figure 9 : étude cinétique de la photo-décomposition du rouge de Congo (RC), de l'alizarine S (AS) et du bleu de méthylène (BM) en présence de TiO_2 à la température de 293 K. Pour tous les colorants, la concentration à $t = 0$ est égale à $80 \mu\text{mol/L}$.

Le tableau ci-dessous donne l'évolution de la concentration en colorant en fonction du temps dans le cas du bleu de méthylène.

t (min)	0	5	15	30	60	120
[BM] ($\mu\text{mol/L}$)	80,0	58,9	35,8	15,1	3,8	0,2

- Déterminer la vitesse de disparition du rouge de Congo à la date $t = 50$ min.
- Comment peut-on montrer graphiquement, à partir de cette figure, que la réaction est du premier ordre ? On prendra le cas du rouge de Congo pour illustrer cette méthode (on pourra utiliser la figure donnée en annexe).
- À partir des données du tableau, vérifier par une autre méthode, que cette hypothèse est juste dans le cas du bleu de méthylène.
- En déduire le temps de demi-réaction de la réaction de décomposition du bleu de méthylène dans les conditions de l'expérience.

III - La réaction de décomposition d'une espèce organique peut aussi être suivie par la mesure d'une grandeur appelée Demande Chimique en Oxygène (DCO). Par définition, la DCO correspond à la masse du dioxygène (exprimée en mg) dissous dans l'eau, nécessaire à l'oxydation ultime de cette

molécule organique par litre de solution. L'une des méthodes utilisées pour déterminer la DCO d'une solution est basée sur l'oxydation de l'espèce organique par un excès d'ions dichromate. On ajoute la solution d'ions dichromate à un prélèvement de la solution à doser. Lorsque la réaction d'oxydation est terminée, on dose l'excès de réactif par une solution de Fe(II) de concentration connue. Tout ce protocole est réalisé à l'aide d'une verrerie de micro-chimie afin d'utiliser la plus faible quantité possible de réactifs.

III.1 - Le dichromate de potassium est une substance dangereuse.

- Quelle est la nature du risque encouru en manipulant ce produit chimique ?
- Comment se protéger de ce risque ?
- Dans un laboratoire d'enseignement, comment peut-on traiter les solutions de dichromate de potassium usagées afin de diminuer le risque chimique ?

III.2 - Déterminer l'expression qui donne la DCO d'une solution en fonction de la quantité de matière en ions dichromate ($n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ en μmol) réellement utilisée dans la première étape et du volume du prélèvement V_p (donné en mL) de cette solution.

III.3 - Justifier le fait d'avoir choisi un dosage par excès d'ions dichromate.

III.4 - Dans le protocole, il est précisé que la solution de dichromate de potassium doit être acidifiée.

- Justifier cet aspect du protocole.
- Quel est l'acide que l'on utilise à cette fin ? Justifier ce choix.

III.5 - On veut déterminer la DCO de la solution préparée pour suivre la photo-décomposition du bleu de méthylène. Le protocole précise de prélever 2,00 mL de cette solution à laquelle on ajoute 2,00 mL de solution d'ions dichromate de concentration $c_1 = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. La solution d'ions fer(II), utilisée pour doser l'excès de réactif a pour concentration $c_2 = 12,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

- Écrire l'équation de la réaction de dosage des ions dichromate par les ions fer(II).
- Donner la définition de l'équivalence d'un dosage dans le cas général.
- Déterminer quelle valeur maximale de DCO ce protocole permet de déterminer.
- Comment peut-on s'assurer que la réaction d'oxydation de l'espèce organique est complète ?
- Sachant que le volume équivalent de ce dosage est de 2,72 mL, déterminer la DCO pour la solution de bleu de méthylène. Comparer avec la valeur attendue sachant que la concentration en bleu de méthylène est $c_o = 80 \mu\text{mol/L}$.

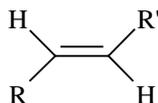
Partie C : Utilisation du titane en chimie organique

Le titane entre dans la composition de nombreux catalyseurs en chimie organique. Nous étudierons ici une synthèse stéréosélective d'hexoses à partir d'une synthèse asymétrique d'époxyde mise au point par Sharpless (Prix Nobel 2000).

I – Les époxydes.

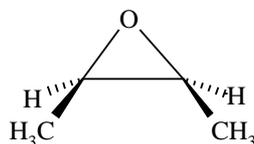
I.1 - Synthèse d'un époxyde à partir d'un alcène.

a. Proposer une méthode de synthèse d'un époxyde à partir de l'alcène suivant :



b. Montrer que l'on obtient en général un mélange de stéréoisomères et préciser la relation de stéréoisomérisation entre eux.

I.2 - On considère l'époxyde suivant :



a. Par hydrolyse de cet époxyde on obtient un diol : proposer un mécanisme en milieu basique, en précisant la stéréochimie.

b. Obtient-on le même résultat en milieu acide ? Justifier la réponse.

c. En RMN ^1H , combien de signaux obtiendrait-on pour cet époxyde ? Préciser leur multiplicité.

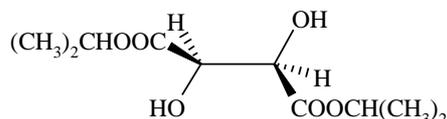
d. Donner la formule semi-développée du produit obtenu par action de l'organomagnésien $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Mg-Br}$ sur cet époxyde, après hydrolyse ? Le mécanisme n'est pas demandé.

I.3 - Il existe d'autres méthodes d'obtentions des diols à partir des alcènes : en proposer une, en précisant la stéréochimie.

II - La synthèse stéréosélective des époxydes proposée par Sharpless a été réalisée à partir d'un alcool allylique en présence d'un complexe chiral à base de titane. Ce complexe fait intervenir, selon les cas, le (+)-tartrate de diisopropyle ou le (-)-tartrate de diisopropyle, que l'on notera respectivement (+)-DIPT ou (-)-DIPT.

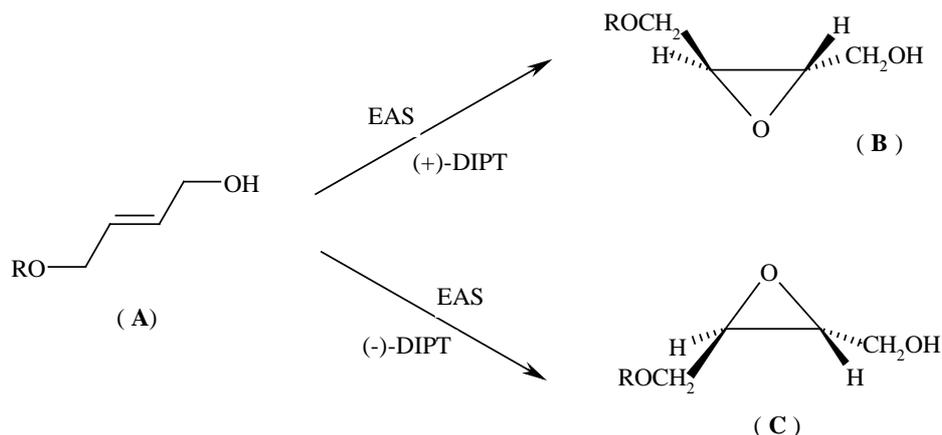
II.1 - Quelle est la signification de (+) ou (-) ?

II.2 - La formule du (+)-tartrate de diisopropyle est :



Quelle est la configuration des carbones asymétriques ?

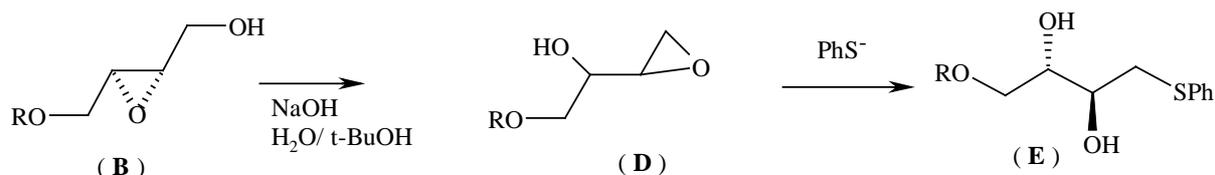
III - Le mécanisme de l'époxydation asymétrique de Sharpless (que l'on notera **EAS**) est complexe : il fait intervenir une association entre le tartrate, le titane, et la fonction alcool de l'alcool allylique ; on ne donnera que le résultat (le rendement est significatif dans chaque cas) obtenu à partir du composé (**A**) représenté ci-dessous :



Le stéréoisomère obtenu dépend donc de la nature du DIPT utilisé. La suite est effectuée à partir de (B).

III.1 - Dans la molécule (A), R représente le groupement $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-$ que l'on pourra noter $\text{Ph}_2\text{CH}-$ où Ph est le symbole du noyau benzénique. Donner le nom de (A) en nomenclature systématique.

III.2 - L'hydrolyse du composé (B) est réalisée en milieu basique, et en présence de PhS^- , ion phénylthiolate. On a pu mettre en évidence les transformations successives (réarrangement de Payne) :

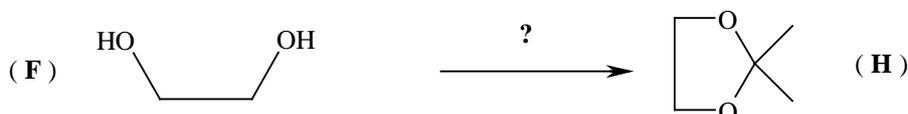


- La présence du noyau benzénique augmente-t-elle ou diminue-t-elle l'acidité de Ph-SH par rapport à un thiol RSH (R étant un groupement alkyle) ? Justifier la réponse.
- Dans le schéma précédent, la stéréochimie (D) n'est pas explicitée. Proposer un mécanisme pour ces deux transformations, permettant de justifier l'obtention majoritaire du stéréoisomère (E).

IV - L'étape suivante nécessite la protection du diol.

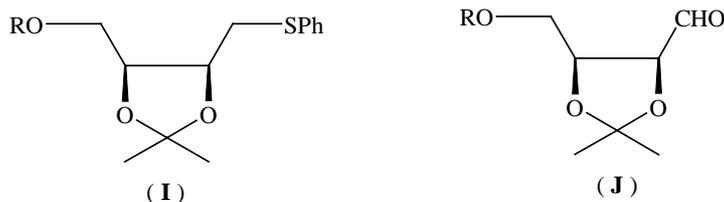
IV.1 - Citer un exemple de réaction de protection d'un groupement fonctionnel (ne faisant pas intervenir de diol), en précisant les caractéristiques voulues dans une réaction de ce type.

IV.2 - Le diol est protégé par la formation d'un acétal.

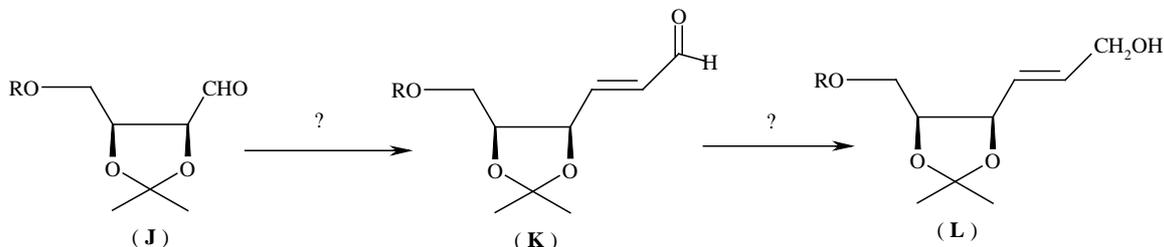


- Sur l'exemple de l'éthanediol (F), préciser le réactif (G) nécessaire et écrire l'équation de la réaction pour obtenir l'acétal (H) représenté ci-dessus.
- Sachant que dans un cas général, la réaction de formation d'un acétal à partir d'une mole de (G) et de deux moles d'alcool ROH est une réaction équilibrée peu en faveur de l'acétal, pourquoi dans le cas ci-dessus (formation d'un acétal cyclique) l'équilibre est-il beaucoup plus en faveur de l'acétal ?
- Citer un moyen pour déplacer l'équilibre vers la formation de l'acétal.

On obtient ainsi à partir de (E) le composé (I). Par une suite de réactions que l'on ne détaillera pas, le groupement $\text{CH}_2\text{-SPh}$ est transformé en CHO : on obtient ainsi (J) :



IV.3 - (J) subit les transformations suivantes :



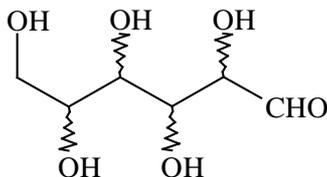
- Nommer la réaction de passage de (J) à (K). Quel est le réactif utilisé ?
- Quel réactif peut-on utiliser au laboratoire pour transformer un aldéhyde RCHO en alcool primaire RCH₂OH ?

V - A partir de (L), qui est encore un alcool allylique, on effectue la même suite de réactions :

- époxydation asymétrique de Sharpless en présence de (+)-DIPT: obtention de (M)
- hydrolyse en présence de soude et de PhS⁻ : obtention de (N)
- acétalisation du diol : obtention de (O)
- transformation en plusieurs étapes du groupement -CH₂SPh en CHO : obtention de (P)

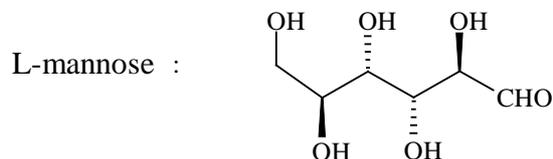
V.1 - Ecrire les formules spatiales des composés (M), (N), (O), (P)

V.2 - L'hydrolyse des fonctions acétal ainsi que la transformation du groupe OR en alcool permet d'obtenir un hexose, qui est un stéréoisomère du glucose, l'allose :



Préciser sur ce schéma la position des groupements OH, en justifiant votre réponse.

V.3 - On cherche à obtenir le L-mannose, un autre stéréoisomère du glucose :



- Quelle est la signification de L dans L-mannose ? Justifier en donnant une représentation.
- En partant du même composé initial (A) proposer une synthèse multiétapes utilisant le même type de réactions permettant d'obtenir le L-mannose.

ANNEXE à rendre avec la copie

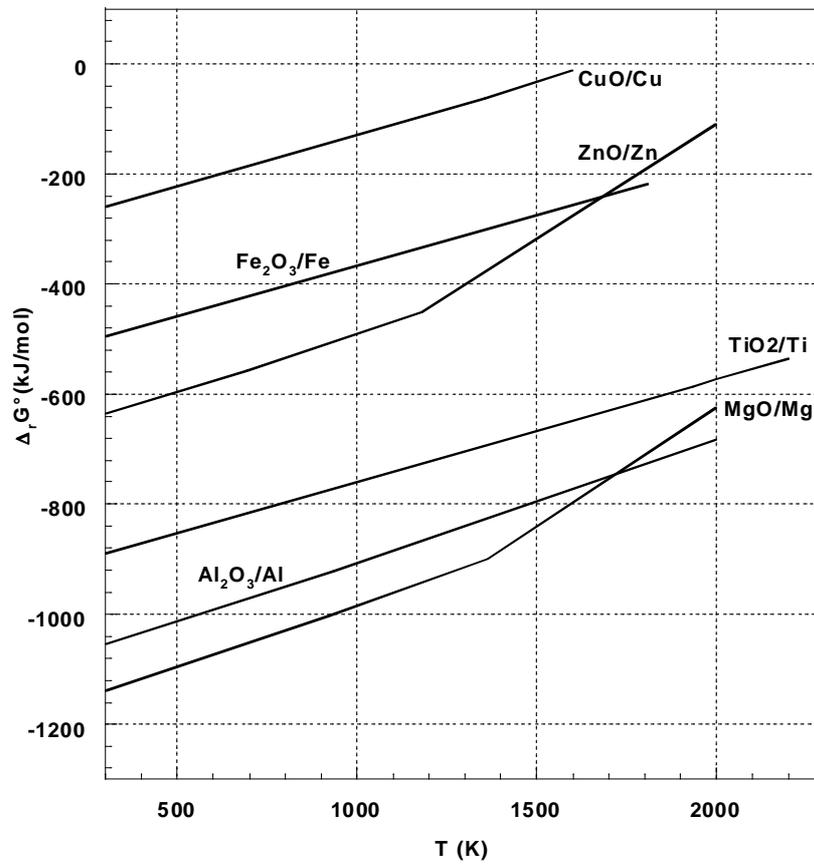


Figure 1 : diagramme d'Ellingham pour quelques couples Oxyde/Métal tracé pour 1 mol de dioxygène.

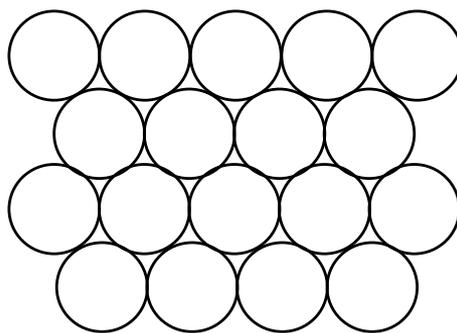


Figure 2 : premier plan atomique dans un empilement compact.

ANNEXE à rendre avec la copie

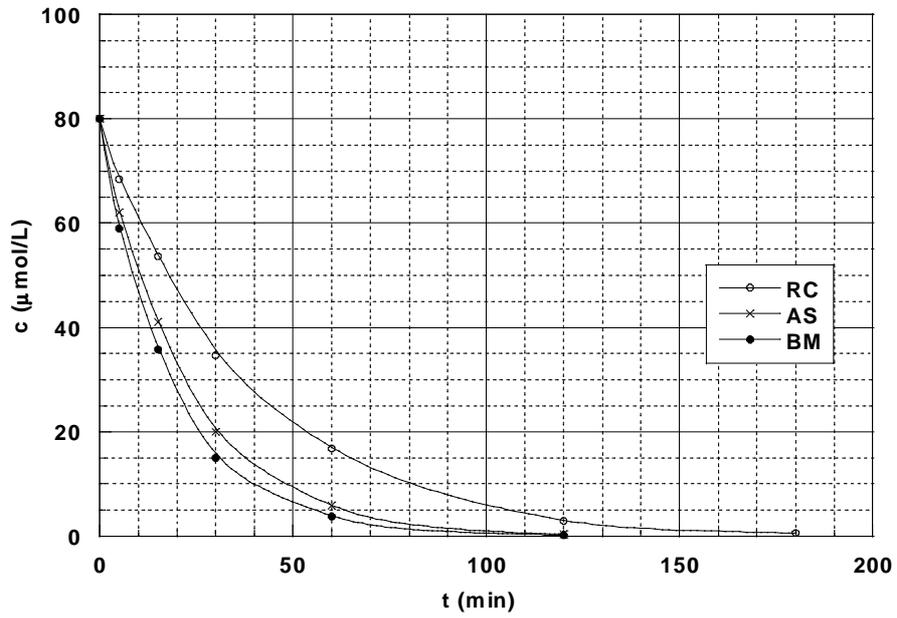


Figure 9 : étude cinétique de la photo-décomposition du rouge de Congo (RC), de l'alizarine S (AS) et du bleu de méthylène (BM) en présence de TiO_2 à la température de 293 K.

8. Rapport relatif à la composition de chimie

Le sujet traite d'un grand nombre de questions classiques de chimie portant sur l'élément titane, notamment la préparation du métal et quelques applications de cet élément en chimie minérale et en chimie organique. Il est constitué de trois parties totalement indépendantes.

Après des questions d'atomistique, la partie A aborde quelques équilibres chimiques mis en œuvre dans la métallurgie du titane. L'étude des réactions qui permettent d'obtenir le métal à partir de l'oxyde est l'occasion d'utiliser un diagramme d'Ellingham alors que le traitement de l'ilménite aborde la chimie en solution aqueuse. Cette partie se termine par l'étude cristallographique de l'oxyde de titane sous sa forme rutile.

La partie B envisage deux utilisations, d'une part, celle du titane en métallurgie et tout particulièrement de ses alliages avec le fer et, d'autre part, celle du dioxyde de titane comme photocatalyseur dans la destruction de molécules organiques dissoutes dans l'eau. Une étude cinétique, suivie par spectrophotométrie, est proposée et comparée à une détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) par un dosage d'oxydoréduction. Cette partie est largement inspirée de l'article de H. Lachheb et coll., Applied Catalysis B : Environmental 39 (2002) 75-90.

La partie chimie organique est basée sur une synthèse d'hexoses due à S. Masamune et K.B. Sharpless (1983).

Le sujet, assez vaste, comportait de nombreuses questions faciles qui n'ont pas toujours obtenu le succès escompté mais qui ont contribué à classer les candidats les uns par rapport aux autres.

Remarques générales sur le sujet :

Beaucoup de candidats n'abordent qu'une petite partie du sujet en ne traitant, souvent incorrectement *qui plus est*, que les questions les plus faciles. Ils montrent ainsi clairement qu'ils ne maîtrisent pas les bases de la chimie et obtiennent une note très médiocre, contrairement à ceux qui s'appliquent à résoudre complètement au moins une partie. Ces derniers prennent en effet le temps de lire et de comprendre l'ensemble des questions. Logiquement, ils y répondent de manière plus satisfaisante.

N.B. - Dans ce qui suit, on appelle « score » d'un candidat dans une partie de l'épreuve le rapport en % du nombre de points obtenus au nombre maximal de points possibles (score d'un candidat, score moyen ou score de l'ensemble des candidats).

Les questions les plus réussies sont celles de la première moitié de la partie A avec un score moyen de près de 50%. La situation est très différente pour les parties B et C qui ont obtenu un score de moins de 25% mais avec une différence essentielle : la partie B a manifestement constitué un obstacle car les questions sont souvent traitées, mais incorrectement, alors que la chimie organique n'a été abordée que par un faible nombre de candidats qui ont souvent obtenu un bon score.

Globalement, on constate que la conduite des calculs prend trop de temps. L'écriture d'un grand nombre d'étapes et le report des valeurs numériques de l'énoncé sont devenus inutiles depuis que les calculatrices permettent facilement le contrôle des erreurs de saisie. Trop souvent, les réponses non numériques sont très succinctes et imprécises. Les candidats n'ont pas compris l'importance d'une utilisation rigoureuse du vocabulaire scientifique. En outre, l'orthographe et la présentation des copies sont, dans un nombre non négligeable de cas, insuffisantes pour de futurs enseignants. Tout cela est évidemment pris en compte dans la valeur de la note attribuée.

D'un autre côté, le jury a pu apprécier, dans quelques copies, une très grande maîtrise de tous les aspects de la chimie abordés dans ce sujet.

La répartition des notes traduit l'ensemble de ces remarques et permet un bon classement des candidats. Les notes se répartissent de 0 à 20 avec une moyenne de 7,5.

Remarques particulières concernant certaines questions :

Partie A

I-1 Il est plus clair et élégant de définir le terme isotope en comparant la composition de deux noyaux plutôt qu'en commençant maladroitement une phrase par "*Un isotope c'est quand ...*".

II-2 Le jury comprend bien que tous les candidats ne connaissent pas le détail des forces intermoléculaires. Mais il note avec inquiétude les nombreuses tentatives d'interprétation des variations des températures de changement d'état physique par des considérations de "force" des liaisons intramoléculaires. On imagine combien il serait difficile à ces candidats de faire comprendre à des élèves de collège que les molécules ne se "cassent" pas lors d'un changement d'état.

III-1 Souvent, le principe de la construction du diagramme est expliqué avec beaucoup de détails alors que l'équation de la réaction étudiée n'est pas écrite. Pour la réaction entre l'oxyde de fer et l'aluminium, le jury attend une démonstration simple (écriture de l'enthalpie libre standard de réaction) permettant de conclure quant au sens d'évolution favorisé. Or, trop souvent, il y a confusion entre grandeur de réaction et variation de la fonction d'état associée. Enfin beaucoup de candidats effectuent une démonstration pour déterminer les domaines d'existence du métal et de l'oxyde d'un même couple par rapport à la droite d'Ellingham. Cela traduit une mauvaise lecture de l'énoncé.

III-5a Certains candidats oublient de tenir compte de l'état physique de chaque constituant et écrivent la constante d'équilibre en faisant apparaître une pression pour TiO_2 solide.

III-5b La réaction est totale dans le sens (2) car il y a rupture d'équilibre par manque de réactif. Il faut le montrer en utilisant la constante d'équilibre et non en remarquant que le dichlore est en excès.

IV-1 Le diagramme de prédominance facilite l'analyse des espèces présentes dans les solutions d'acide sulfurique étudiées ici. Malheureusement il n'est presque jamais utilisé. Le calcul du pH est abordé par presque tous les candidats. Le taux de réussite très faible (score inférieur à 20%) est dû à l'absence quasi-systématique d'analyse correcte du problème chimique. Les réactions qui interviennent ne sont pas écrites et aucun bilan de matière n'est fait. Toutes ces erreurs de méthode conduisent les candidats à considérer l'acide sulfurique aussi bien comme un monoacide fort, un diacide fort ou un acide faible. Le cas des solutions concentrées trouble certains candidats qui affirment que les formules précédentes ne sont plus applicables car on trouverait alors un pH négatif, valeur qui leur semble irréaliste.

IV-2a La réponse attendue concerne le caractère endothermique de la réaction. La relation avec le (bon) signe de $\Delta_r H^\circ$ est souvent l'occasion d'erreur.

IV-3c Le manque de méthode indiqué ci-dessus pour aborder un problème de chimie en solution se retrouve dans le calcul de la concentration pour le seuil de détection de Fe^{3+} . La grande majorité des candidats "oublie" d'écrire l'équation de la formation du complexe et utilise la concentration introduite en ions à la place de la concentration à l'équilibre. Le résultat est éloquent : seulement 10% des candidats ayant abordé cette question trouvent la bonne réponse.

V-1-2 L'empilement des atomes fait l'objet d'un schéma qu'il faut compléter, ceci afin de faciliter le dessin des différentes couches. Manifestement, certains candidats sont déstabilisés par cette question posée sous une forme un peu inhabituelle. La plupart du temps, la figure obtenue est peu claire et

incomplète : atomes dessinés non tangents, alternance des couches (A-B-A) non indiquée, position des sites octaédriques et tétraédriques indiquée très vaguement et souvent fausse.

V-3-4 La confusion entre maille hexagonale et maille de la structure hexagonale compacte est très fréquente. Il en est de même entre nœuds et atomes.

V-6 La condition de stabilité d'un édifice ionique est $r(\text{cation}) > r(\text{site})$ où $r(\text{site})$ est la taille du site de la structure compacte d'anions et non le contraire.

V-8-9 Les calculs qui ne présentent pas de difficultés particulières sont souvent conduits laborieusement.

Partie B

I-1a Une caractéristique importante du titane est sa faible masse volumique. Trop souvent les candidats utilisent le terme "léger" au lieu de "peu dense".

I-2b La nature des différentes phases solides est demandée (solution solide α et/ou TiFe_2).

II-1 L'effet de la surface active en catalyse hétérogène est peu connu.

II-3a L'ajustement des nombres stœchiométriques de la réaction de minéralisation du bleu de méthylène pose des problèmes à un grand nombre de candidats et donne souvent lieu à des écritures fantaisistes (TiO_2 comme réactif, présence d'électrons ..)

II-4a La technique du tracé de la tangente à la courbe $c = f(t)$ pour déterminer la vitesse de disparition du rouge de Congo n'est pas connue de tous les candidats (loin s'en faut) alors qu'elle figure explicitement au programme de terminale S.

II-4b La propriété essentielle de la fonction $\exp(-kt)$ est que la variation relative pour un intervalle de temps donné est indépendante du point où l'on se place. La justification : "on voit bien que la courbe est une exponentielle décroissante" manque quelque peu de rigueur.

III Les calculs correspondant au dosage d'oxydoréduction pour la détermination de la DCO rencontrent peu de succès. Encore une fois, on note que l'absence d'une analyse rigoureuse de la situation et de l'écriture des équations chimiques empêchent la réussite à ce type de questions. La démarche est pourtant fortement suggérée par une suite de questions progressives. C'est le cas notamment pour la question III-2 où la simple écriture des demi-équations rédox pour O_2 et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ permet d'obtenir le résultat qui est ensuite utilisé dans les questions III-5c et e.

Partie C

Cette partie est peu abordée alors que les connaissances de base permettent d'obtenir facilement des points (formation et hydrolyse des époxydes, protection d'un groupement fonctionnel...). La principale difficulté concerne la représentation spatiale des molécules qui déconcerte bon nombre de candidats. Ceux-ci ont du mal à passer d'une conformation à l'autre en respectant les configurations. Les mécanismes réactionnels sont souvent mal représentés et les schémas peu soignés. Il est rappelé que les flèches symbolisant les transferts des doublets d'électrons doivent partir d'un doublet (de liaison ou libre).

II-2 La configuration R ou S des carbones asymétriques est trop rarement justifiée même succinctement.

IV-2b L'analyse thermodynamique (basée sur un raisonnement faisant intervenir l'entropie) n'est pratiquement jamais faite.

V-3a La représentation de Fischer n'est pas maîtrisée par un grand nombre de candidats.

SESSION DE 2005

**concours externe
de recrutement de professeurs agrégés**

section : sciences physiques

option : physique

problème de physique

Durée : 6 heures

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

Tout document et tout autre matériel électronique sont interdits.

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

N.B. : *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 devez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.*

Tournez la page S.V.P.

Forces de Van der Waals

Dans ce problème on appellera “Force de Van der Waals” une force $\vec{f}(r)$ d’interaction entre atomes ou molécules (dénommés par la suite *particules*) dérivant d’une énergie potentielle de la forme :

$$u(r) = -\frac{C_{\text{vdW}}}{r^6}$$

sur une grande plage de distance r entre les centres de masses des particules, avec C_{vdW} une constante *positive*.

Dans la section I on estimera C_{vdW} à partir de caractéristiques macroscopiques des gaz de particules. Dans la section II, on envisagera un certain nombre de mécanismes microscopiques donnant lieu à des forces de type Van der Waals. On montrera au II.6 que, pour des particules neutres, la dépendance “en $1/r^6$ ” du potentiel n’est valable que dans une certaine limite que l’on estimera.

On pourra aborder la section III de façon relativement indépendante des parties précédentes ; on y établira l’expression de la force d’interaction entre deux corps macroscopiques très proches lorsque leurs particules interagissent par des forces de Van der Waals. On étudiera à partir du III.2 une méthode *expérimentale* de mesure de cette force d’interaction macroscopique, dans la perspective de préciser le domaine de validité de la loi en $1/r^6$.

Les parties III.5 et III.6 sont *totalelement indépendantes* du reste du problème. On y analysera une méthode interférentielle de détermination de la séparation entre deux solides transparents qui est au cœur du dispositif expérimental de mesure de force.

Les figures numérotées 1 et 2 sont reproduites sur un feuillet séparé de l’énoncé, à rendre avec les copies. On y représentera clairement les constructions graphiques utilisées pour répondre aux questions III.3.b. et III.4.e,f.

Constante de Planck ($\hbar = h/2\pi$)	$\hbar = 1.05 \times 10^{-34}$ J.s.
Constante de Boltzmann	$k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J.K ⁻¹
Nombre d’Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6.02 \times 10^{23}$
Vitesse de la lumière dans le vide	$c = 3.00 \times 10^8$ m.s ⁻¹
Permittivité diélectrique du vide	$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ C ² .J ⁻¹ .m ⁻¹ .
Valeur absolue de la charge de l’électron	$e = 1.60 \times 10^{-19}$ C.
Debye	1 D = 3.34×10^{-30} C.m.
1 atm	1.013×10^5 Pa.

Table 1: Données numériques (*unités usuelles*).

	$\alpha/(4\pi)$ (10^{-30} m ³)	μ (D)	$\hbar\omega_0$ (eV)	a_{mol} (litre ² .atm.mol ⁻²)	b_{mol} (litre.mol ⁻¹)
Ne	0.39	0	21.6	0.21	0.017
HBr	3.61	0.78	11.6	4.45	0.044

I. Lien avec l'équation d'état de Van der Waals.

I.1. Les forces de Van der Waals sont elles attractives ou répulsives ? Donner leur expression.

I.2. On retrouve la contribution de Van der Waals dans des potentiels d'interaction modèles entre particules, comme par exemple le potentiel u_{sd} de type "sphères dures", défini comme suit :

$$\begin{aligned}u_{sd}(r) &= -\frac{C}{r^6} \quad (r > \sigma) \\ &= \infty \quad (r \leq \sigma)\end{aligned}$$

Représenter graphiquement $u_{sd}(r)$. On notera $-u_0$ le minimum de cette fonction. Quelle est l'origine physique de la contribution $r \leq \sigma$? Donner un ordre de grandeur de σ . Justifier l'expression *sphères dures*.

La prise en compte des interactions entre particules conduit à une expression approchée au premier ordre en densité N/V pour l'énergie libre de Helmholtz $F(T, V, N)$ d'un gaz de N particules occupant le volume V à la température T :

$$F = F_{GP} + \frac{N}{V}B(T)Nk_B T$$

où F_{GP} est l'énergie libre du gaz parfait pris dans les mêmes conditions ; $B(T)$, *deuxième coefficient du viriel*, est défini par :

$$B(T) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{u_{sd}(r)}{k_B T}\right) \right] 4\pi r^2 dr$$

I.3.a. Comment calcule-t-on la pression P du gaz à partir de l'énergie libre F ?

Quelle est l'équation d'état $P = \mathcal{P}(V/N, T)$ du système ?

I.3.b. Comparer cette équation avec celle de Van der Waals et en déduire que les deux équations coïncident pour N/V assez petit si :

$$B(T) = b - \frac{a}{k_B T}$$

où a et b sont les coefficients de l'équation d'état de Van der Waals exprimée en fonction du volume v d'une particule :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T$$

I.3.c. Calculer $B(T)$ pour le potentiel de sphères dures, dans la limite où $u_0 \ll k_B T$.

I.3.d. On trouve dans la Table 1 des valeurs expérimentales des paramètres a_{mol} , b_{mol} intervenant dans l'équation de Van der Waals écrite pour *une mole* de particules.

Après avoir écrit l'équation de Van der Waals pour une mole, exprimer ces paramètres en fonction de a et b .

Calculer numériquement en unités S.I. les valeurs de σ , C_{vdW} et u_0 pour Ne et HBr.

Dans quel domaine de température l'approximation faite au I.3.c. est elle légitime ?

II. Origines physiques des forces de Van der Waals

II.1. Dipôle électrostatique — On considère dans un premier temps une molécule neutre, porteuse d'un moment dipolaire permanent, noté $\vec{\mu}_1$. On suppose d'abord le dipôle fixe : $\vec{\mu}_1 = \mu_1 \vec{u}_1$ avec \vec{u}_1 un vecteur unitaire.

II.1.a. On écrit $\mu_1 = Z_1 e d_1$ où $-e$ est la charge de l'électron et Z_1 un entier. Quelle est la dimension de d_1 ? Quelle représentation physique de la distribution de charge dipolaire cette écriture

suggère-t-elle ?

II.1.b. Montrer que le potentiel électrostatique V_1 créé en un point M tel que $\overrightarrow{OM} = \vec{r}$ par le dipôle $\vec{\mu}_1$ situé en O peut s'écrire, pour $\|\vec{r}\| = r \gg d_1$:

$$V_1(\vec{r}) \simeq \frac{dV_+(r)}{dr} \{ \|\vec{r} - d_1 \vec{u}_1\| - \|\vec{r}\| \}$$

où $V_+(r)$ est un potentiel dont on donnera l'expression ainsi que la signification physique.

II.1.c. Exprimer $V_1(\vec{r})$ au premier ordre en d_1/r .

II.1.d. Montrer que le champ électrostatique \vec{E}_1 créé par le dipôle en M vérifie la relation :

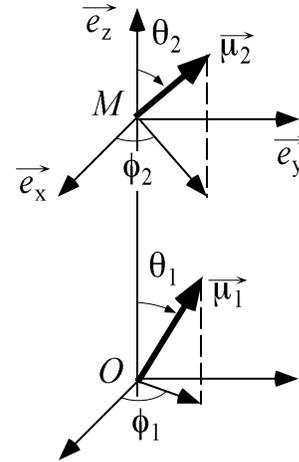
$$\vec{E}_1(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left\{ 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}) \vec{r}}{r^2} - \vec{\mu}_1 \right\}$$

Rappeler l'allure des lignes de champ dans un plan contenant $\vec{\mu}_1$.

II.1.e. On place un second dipôle permanent $\vec{\mu}_2 = Z_2 e d_2 \vec{u}_2$ en M . Exprimer l'énergie potentielle $\mathcal{E}_{1,2}$ du second dipôle dans le champ du premier en fonction de $Z_2 e$ et de V_1 en \vec{r} et en $\vec{r} + d_2 \vec{u}_2$. En déduire que, au premier ordre en d_2/r :

$$\mathcal{E}_{1,2} = -\vec{\mu}_2 \cdot \vec{E}_1$$

II.1.f. On repère les deux dipôles par rapport à \overrightarrow{OM} par leurs angles d'Euler, comme indiqué sur la figure ci-contre. Calculer les coordonnées de $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ dans la base $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ puis exprimer $\mathcal{E}_{1,2}$ en fonction de r et de $\Omega = (\theta_1, \theta_2, \phi_1, \phi_2)$. Comparer les énergies d'interaction des configurations schématisées par $\rightarrow\rightarrow$, $\rightarrow\leftarrow$, $\uparrow\uparrow$ et $\uparrow\downarrow$; commenter.



II.1.g. L'expression trouvée précédemment pour $\mathcal{E}_{1,2}$ est-elle compatible avec une force de Van der Waals ?

II.2. Interactions dipôle-dipôle (Keesom, 1921) — A température finie T , les dipôles liés aux molécules sont animés comme elles d'un mouvement angulaire brownien. On supposera que les degrés de liberté de rotation et de translation des molécules sont indépendants, si bien qu'on considérera deux molécules dont les centres de masses sont fixes et distants de r . Les autres molécules jouent le rôle de thermostat.

II.2.a. Quel est le domaine de variation de Ω , noté \mathcal{O} ? Quelle est la signification de $d^2\Omega_1 = \sin(\theta_1) d\theta_1 d\phi_1$? Que vaut $\int_{\mathcal{O}} d^4\Omega$ avec $d^4\Omega = d^2\Omega_1 d^2\Omega_2$?

II.2.b. On définit $\mathcal{F}(r, T)$ par :

$$\exp \left[-\frac{\mathcal{F}}{k_B T} \right] = \int_{\mathcal{O}} d^4\Omega \exp \left[-\frac{\mathcal{E}_{1,2}}{k_B T} \right]$$

Quelle est la signification du membre de droite ?

Quelle est la nature thermodynamique de $\mathcal{F}(r, T)$?

Relier le travail minimal dW que doit fournir un opérateur extérieur pour écarter les deux particules de dr et la variation $d\mathcal{F}$ lors de cette transformation élémentaire. En déduire ce que représente $\partial\mathcal{F}/\partial r|_T$.

II.2.c. Que vaut $\mathcal{F}_0(T) = \lim_{r \rightarrow \infty} \mathcal{F}$? Quelle est l'origine physique de \mathcal{F}_0 ?

On notera par la suite $\mathcal{F}_{dip} = \mathcal{F} - \mathcal{F}_0$

II.2.d. On suppose dans la suite que $|\mathcal{E}_{1,2}| \ll k_B T$.

A l'aide de la formule du II.1.d, développer $\mathcal{E}_{1,2}$; vérifier que le terme d'ordre 1 en $|\mathcal{E}_{1,2}|/k_B T$ est nul et qu'il faut donc pousser à l'ordre 2 pour trouver un équivalent de $\mathcal{F}_{dip}(r)$.

II.2.e. Sans calculer explicitement \mathcal{F}_{dip} , montrer que sa dépendance en r est compatible avec une force de Van der Waals.

Tout compte fait, on trouve :

$$\mathcal{F}_{dip} = -\frac{1}{3k_B T} \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 r^{-6} = -\frac{C_{\text{Keesom}}}{r^6}$$

II.2.f. Que vaut \mathcal{F}_{dip} pour l'interaction Ne-Ne ? Calculer C_{Keesom} pour HBr-HBr à 300 K puis discuter la validité de l'approximation du II.2.d à cette même température.

II.3. Induction dipolaire (Debye, 1920) — Toute particule est polarisable : plongée dans un champ électrostatique \vec{E} , elle acquiert un moment dipolaire :

$$\vec{\mu} = \alpha\epsilon_0 \vec{E}$$

où α est la polarisabilité, qu'on considèrera en première approximation comme isotrope. On se pose la question de la contribution éventuelle de l'interaction entre un dipôle permanent $\vec{\mu}_1$ et le dipôle $\vec{\mu}_2^{ind}$ induit par le champ dipolaire \vec{E}_1 .

II.3.a. Justifier que l'énergie potentielle d'interaction entre $\vec{\mu}_1$ et le dipôle $\vec{\mu}_2^{ind}$ qu'il induit en M est :

$$\mathcal{E}_{1 \rightarrow 2}^{ind} = -\frac{1}{2} \alpha\epsilon_0 \|\vec{E}_1\|^2$$

Exprimer en fonction de $(\theta_1, \theta_2, \phi_1, \phi_2)$ l'énergie de couplage inductif $\mathcal{E}_{ind} = \mathcal{E}_{1 \rightarrow 2}^{ind} + \mathcal{E}_{2 \rightarrow 1}^{ind}$.

II.3.b. Reprendre l'analyse du II.2. et définir \mathcal{F}_{ind} correspondant au couplage inductif.

Montrer que cette fois, un développement à l'ordre 1 en $|\mathcal{E}_{ind}|/k_B T$ suffit pour donner un équivalent de $\mathcal{F}_{ind}(r)$ que l'on calculera explicitement.

II.3.c. Cette interaction contribue-t-elle aux forces de Van der Waals ? On notera alors :

$$\mathcal{F}_{ind} = -\frac{C_{\text{Debye}}}{r^6}$$

Calculer C_{Debye} pour Ne et HBr. Discuter la validité de l'approximation du II.3.b. à 300 K.

II.4. Interaction de polarisation mutuelle (London, 1930) — On s'intéresse ici à des atomes non-polaires identiques, de nombre atomique Z . Pour chaque atome, on notera $\vec{d}_i(t)$ ($i = 1, 2$) la position instantanée du centre de masse du nuage électronique par rapport au noyau. Comme précédemment, on note α sa polarisabilité.

II.4.a. Montrer que chaque atome est porteur d'un dipôle instantané $\vec{\mu}_i(t)$ que l'on exprimera en fonction de \vec{d}_i .

II.4.b. En considérant que le même dipôle peut être induit par un champ électrostatique *ad hoc*, calculer la force de rappel \vec{f}_{el} qu'exerce le noyau sur le nuage en faisant intervenir la polarisabilité α de celui-ci. On en déduira que le nuage est "élastiquement" lié au noyau ; on notera κ la raideur du ressort équivalent que l'on exprimera en fonction de Ze et α .

II.4.c. Ecrire l'énergie mécanique \mathcal{H}_1 (énergie cinétique + énergie potentielle) du premier atome, supposé isolé. On notera (x_1, y_1, z_1) les coordonnées cartésiennes de \vec{d}_1 et $(\dot{x}_1, \dot{y}_1, \dot{z}_1)$ leur dérivées temporelles. On notera m la masse d'un électron. En écrivant les équations de Newton correspondantes, montrer que $x_1(t)$, $y_1(t)$ et $z_1(t)$ sont les positions de trois *oscillateurs harmoniques indépendants* dont on donnera les pulsations propres.

A quelle caractéristique de $\mathcal{H}_1(x_1, y_1, z_1, \dot{x}_1, \dot{y}_1, \dot{z}_1)$ cette propriété est elle associée ?

II.4.d. En utilisant l'expression du champ dipolaire \vec{E}_1 établie au II.1.d, exprimer l'énergie potentielle d'interaction \mathcal{H}_{int} en fonction des (x_i, y_i, z_i) ($i = 1, 2$). On la mettra sous la forme :

$$\mathcal{H}_{int} = \chi \{x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2\}$$

avec χ une constante que l'on exprimera en fonction des données du problème.

II.4.e. Donner l'expression de l'énergie totale \mathcal{H}_{1+2} des deux nuages électroniques en interaction. Les $x_i(t)$, $y_i(t)$, $z_i(t)$ peuvent-ils encore correspondre à des oscillateurs harmoniques *indépendants* ?

II.4.f. On définit (X_i, Y_i, Z_i) ($i = 1, 2$) par :

$$X_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) ; X_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) ; \dots$$

Montrer, en effectuant le changement de variables dans \mathcal{H}_{1+2} , que ces nouvelles coordonnées correspondent à 6 oscillateurs harmoniques indépendants dont on exprimera les pulsations propres en fonction de $\omega_0 = \sqrt{\kappa/(Zm)}$ et $\epsilon = \chi/\kappa$.

NB. On admettra que $\epsilon < 1/2$.

II.4.g. Vérifier que $\epsilon \ll 1$ pour un milieu dilué. On supposera cette condition remplie dans la suite.

NB. On pourra écrire $\alpha/4\pi = r_0^3$ et vérifier dans le cas de Ne et HBr que $r_0 \lesssim \sigma/2$.

II.4.h. On rappelle qu'en mécanique quantique les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique de pulsation ω sont quantifiés et que l'énergie de l'état fondamental vaut $\hbar\omega/2$

Calculer l'énergie fondamentale \mathcal{E}_0 du système constitué par les deux atomes isolés, puis la correction $\Delta\mathcal{E}_0$ introduite par le couplage, à l'ordre le plus bas en ϵ .

II.4.i. On prend $\Delta\mathcal{E}_0$ comme mesure de l'énergie potentielle d'interaction effective entre les deux atomes non-polaires. Vérifier que cela correspond bien à une énergie de Van der Waals et exprimer la constante C_{London} en fonction de α et ω_0 .

II.5. Bilan quantitatif — On propose de comparer les valeurs de C_{vdW} estimées au I.3.d. à partir de l'équation de Van der Waals à la somme $C_{\text{Keesom}} + C_{\text{Debye}} + C_{\text{London}}$ calculée grâce aux données fournies dans la Table 1.

II.5.a. Calculer C_{London} pour Ne et HBr.

II.5.b. Calculer $C_{\text{Keesom}} + C_{\text{Debye}} + C_{\text{London}}$ pour ces particules et comparer à la valeur de C_{vdW} estimée au I.3.d. Conclure.

II.5.c. Quel est dans chaque cas la fraction de l'énergie de Van der Waals attribuable à l'interaction de London ?

II.6. Forces de Van der Waals retardées (Casimir & Polder, 1948) — On cherche ici à donner une image “avec les mains” de l'interaction de London entre deux particules non-polaires afin d'identifier une limitation fondamentale du modèle.

II.6.a. L'interaction de London peut-elle se comprendre dans le cadre de la mécanique *classique* ?

II.6.b. Dans quel sens peut on dire que $\vec{\mu}_1$ est *fluctuant* ? Quelle est sa valeur moyenne ?

Que vaudrait la moyenne temporelle de l'énergie potentielle de $\vec{\mu}_2$ dans le champ de $\vec{\mu}_1$ si ces deux dipôles fluctuaient indépendamment l'un de l'autre ?

II.6.c. Afin de prendre en compte les corrélations entre dipôles fluctuants, on considère le processus suivant : à un instant $t = t_0$ la particule $\{1\}$ émet un champ dipolaire \vec{E}_1 qui polarise la seconde particule ; celle-ci émet à son tour un champ \vec{E}_2 qui arrive au niveau du premier dipôle à l'instant $t_0 + \Delta t$.

Que vaut le retard Δt ?

Le calcul de London fait l'hypothèse implicite que ce processus d'interaction est instantané puisque le terme de couplage fait intervenir les valeurs de $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ prises au même instant t ; quelle condition sur Δt cela impose-t-il ?

Montrer que cela est légitime tant que $r \ll \Lambda$ où Λ est une longueur que l'on précisera et dont on donnera un ordre de grandeur. Dans le cas contraire, on dit que la force de Van der Waals est “retardée”.

Justifier brièvement que dans la limite non-retardée, l'interaction de $\vec{\mu}_1$ avec son propre champ, réfléchi par la particule $\{2\}$, contribue bien à abaisser son énergie potentielle. Quel est l'effet du retard ?

II.6.d. Exprimer l'énergie d'interaction de London non-retardée, $u_{\text{inst}}(r)$ en faisant explicitement intervenir Λ .

On fait l'hypothèse que l'énergie d'interaction retardée $u(r)$ est de la forme :

$$u(r) = u_{\text{inst}}(r)\varphi(r/\Lambda)$$

où φ est une fonction qui tend vers 1 en zéro. Lorsque $r \gg \Lambda$, on s'attend à ce que $u(r)$ ne dépende plus de Λ mais uniquement de r .

Déterminer la limite $u_{\text{ret}}(r) = u(r \gg \Lambda)$ à une constante multiplicative près.

II.6.e. Casimir & Polder ont établi que :

$$u_{\text{ret}}(r) = -\frac{C'}{r^n} \text{ avec } C' = \frac{23\hbar c}{4\pi} \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^2$$

Donner la valeur de l'exposant n compte-tenu de l'analyse précédente ou à partir de l'analyse dimensionnelle de C' .

Pour quelle valeur de r/Λ les expressions de London et Casimir sont-elles égales ? Commenter.

III. Forces surfaciques — mesure

On ne considère dans cette partie que des particules *non-polaires*. Pour simplifier les notations, on écrit désormais le potentiel d'interaction entre deux particules sous la forme générale :

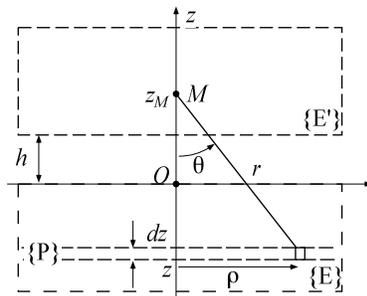
$$u(r) = -\frac{C}{r^n}$$

où $C = C_{\text{London}}$ et $n = 6$ pour une interaction de London à “courte distance” (cf. II.4) et où $C = C'$ et n ont été calculés pour une interaction de Casimir à “grande distance” (cf. II.6).

III.1. Des forces interparticulaires aux forces “surfaiques” (Hamaker, 1937) — On s'intéresse aux conséquences macroscopiques des forces de Van der Waals étudiées au II. On suppose que les interactions interparticulaires sont *additives* et que les expressions trouvées au I. et II. restent valables pour des milieux denses.

III.1.a. Quel est l'ordre de grandeur des *forces* maximales entre deux particules identiques ? De tels niveaux de force sont-ils mesurables ? Quel obstacle pratique y a-t-il à réaliser une telle expérience ?

III.1.b. Calculer l'expression de l'énergie d'interaction $dU_{M,P}(z_M, z)$ entre une particule M et une plaque infinie P , située à la cote $z < 0$, d'épaisseur $dz \ll |z|$, constituée des mêmes particules avec une densité volumique ν . La particule M est située en z_M (cf. figure ci-après).



Géométrie “plan-plan” de l'interaction entre deux demi-espaces

NB. On pourra découper $\{P\}$ en anneaux de rayon ρ (défini sur la figure) et de largeur $d\rho$ et utiliser au besoin les paramètres (r, θ) .

III.1.c. Calculer de même l'énergie potentielle d'interaction $U_{M,E}(z_M)$ entre la particule M et le demi-espace E correspondant aux $z < 0$; M se trouvant toujours en $z = z_M$.

III.1.d. Même question pour le potentiel $dU_{P',E}(z)$ entre une plaque P' d'épaisseur dz et d'aire S située à la cote $z > 0$, et le demi-espace inférieur E .

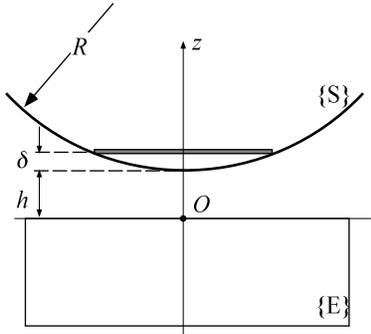
III.1.e. En intégrant une fois encore, calculer l'énergie d'interaction *par unité d'aire* $\Gamma(h)$ entre deux demi-espaces E et E' séparés par une épaisseur de vide h . Vérifier que dans le cas *non-retardé* où $n = 6$, cette énergie surfacique s'écrit :

$$\Gamma(h) = -\nu^2 \frac{\pi C}{12 h^2} = -\frac{A}{12\pi h^2}$$

où on a introduit, conventionnellement, la constante de Hamaker A . Quelle est son unité ?

Calculer dans ce cas la force $\vec{\Pi}(h)$ par unité de surface qu'exerce E sur E' ; comment est elle dirigée ?

III.1.f. La configuration précédente (“plan–plan”) est-elle adaptée à une mise en œuvre expérimentale dans le but de déterminer $\Pi(h)$ et d’en déduire $\Gamma(h)$? Pourquoi préfère-t-on adopter une configuration “sphère–plan” ?



Géométrie “sphère–plan” de l’interaction entre une bille et un demi-espace

III.1.g. Montrer que la résultante des forces de Van der Waals entre une sphère S de rayon R et un demi-espace E dont elle est séparée par une distance $h \ll R$ s’écrit :

$$f_s(h) = 2\pi R\Gamma(h)$$

et ceci quel que soit le régime, retardé ou non. On calculera pour cela l’énergie d’interaction \mathcal{E}_s en utilisant le fait que seuls les disques de particules situés à quelques h de la surface $z = 0$ contribuent significativement à l’interaction.

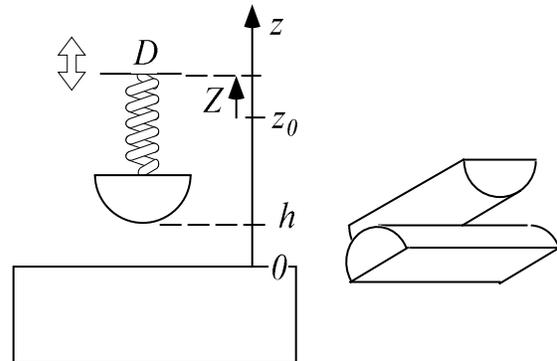
On rappelle que l’aire d’un disque situé à la distance $z = h + \delta$ de E est $S = \pi(2R - \delta)\delta$, soit, pour $\delta \ll R$:

$$S \simeq 2\pi R\delta.$$

III.1.h. Calculer numériquement $f_s(h)$ pour $h = 10$ nm, $R = 1$ cm, et une valeur typique de la constante de Hamaker introduite au III.1.e. : $A = 10^{-19}$ S.I.

III.2. Principe de l’Appareil à Forces de Surface (Tabor & Israelachvili, 1972) — La vérification expérimentale des théories des forces de Van der Waals a donné lieu à de nombreux développements instrumentaux. On s’intéresse ici à un dispositif sans cesse amélioré depuis et qui est devenu courant dans les laboratoires de physico-chimie des surfaces.

L’appareil à forces de surfaces est schématisé ci-contre. Les corps en interaction sont deux feuillets de mica fraîchement clivés et d’épaisseur e , choisis pour leur remarquable état de surface, lisse jusqu’à l’échelle atomique. Ces feuillets sont collés sur les faces convexes de deux lentilles cylindriques dont les axes sont perpendiculaires. La distance entre les deux cylindres, c’est-à-dire entre leurs points les plus proches, est $h \ll e$, si bien qu’on pourra considérer uniquement les interactions mica-mica.



On mesure la séparation h par une technique qui sera étudiée à la question III.5.

Les deux surfaces libres de mica en regard sont cylindriques de mêmes rayons de courbure R . On admettra que tant que $h \ll R$, la configuration “cylindre–cylindre” a la même énergie d’interaction

qu'une configuration "sphère-plan" où la sphère, de rayon R , serait située à la distance h du plan. La formule établie au III.1.g. reste donc valable.

On notera pour simplifier les écritures par la suite :

$$f_s = -\frac{B}{h^p}$$

avec B une constante et p un exposant positif.

Le cylindre supérieur de masse M est attaché à l'extrémité d'un ressort de raideur K dont l'extrémité opposée D peut être translatée très finement. *En l'absence d'interaction*, c'est à dire tant que le cylindre inférieur n'est pas monté, on a $h = 0$; D se trouve alors en $z = z_0$. On repère la position courante de D par $z = z_0 + Z$. Sauf mention contraire, le cylindre inférieur est fixe dans le référentiel du laboratoire, galiléen.

On utilisera par la suite les valeurs numériques :

$$M = 5.5 \times 10^{-3} \text{ kg} ; R = 1.58 \times 10^{-2} \text{ m.}$$

III.2.a. Écrire l'équation de la dynamique pour le cylindre supérieur, paramétré par $h(t)$, en présence du cylindre inférieur ; on négligera à ce niveau toute force de frottement.

III.2.b. On s'intéresse aux positions d'équilibre $h_{eq}(Z)$ pour une position donnée de D . Montrer que ces valeurs peuvent se trouver graphiquement comme intersection(s) de la courbe caractéristique $f_s(h)$ et d'une droite que l'on précisera. Illustrer sur une figure cette résolution graphique pour différentes valeurs de Z . Où lit-on Z sur le graphe ?

Discuter en fonction de Z le nombre de positions d'équilibre pour une valeur donnée de K . On mettra en évidence graphiquement la valeur particulière $Z_c(K)$ de Z pour laquelle le nombre de solutions change.

III.2.c. En tenant compte du fait que h ne peut être inférieure à une distance atomique, que l'on prendra égale à σ défini au I.1., préciser ce qui se passe pour $Z < Z_c$.

Montrer que tant que $K < K_{\max}$, raideur que l'on définira, le passage par Z_c s'accompagne toujours d'un changement du nombre de positions d'équilibre. On supposera par la suite que cette condition est vérifiée.

III.2.d. Traduire par deux équations la définition graphique de Z_c ; les résoudre et exprimer Z_c et $h_c = h(Z_c)$ en fonction de K , p et B .

III.2.e. Afin d'évaluer la stabilité des positions d'équilibre, on définit $\delta h(t) = h(t) - h_{eq}$ dans un voisinage de h_{eq} tel que $|\delta h/h_{eq}| \ll 1$. Quelle est l'équation différentielle *linéaire* vérifiée par $\delta h(t)$? On notera $K_{diff} = df_s/dh$ calculé en $h = h_{eq}$.

Conclure quant à la stabilité des solutions d'équilibre.

III.2.f. Synthétiser les résultats précédents en représentant schématiquement $h_{eq}(Z)$ lorsque Z vient de $+\infty$, diminue jusqu'à être inférieur à Z_c puis augmente à nouveau jusqu'à $+\infty$. N.B. Il sera judicieux d'étudier plutôt $Z(h_{eq})$.

Dans quelle mesure peut-on dire que les feuilles de mica adhèrent l'une à l'autre ?

III.3.a. Quel serait en pratique le comportement du système en $Z = Z_c$?

Israelachvili & Tabor ont ainsi déterminé expérimentalement $h_c(K)$ pour différentes valeurs de K . Leurs résultats sont portés sur la Figure 1.

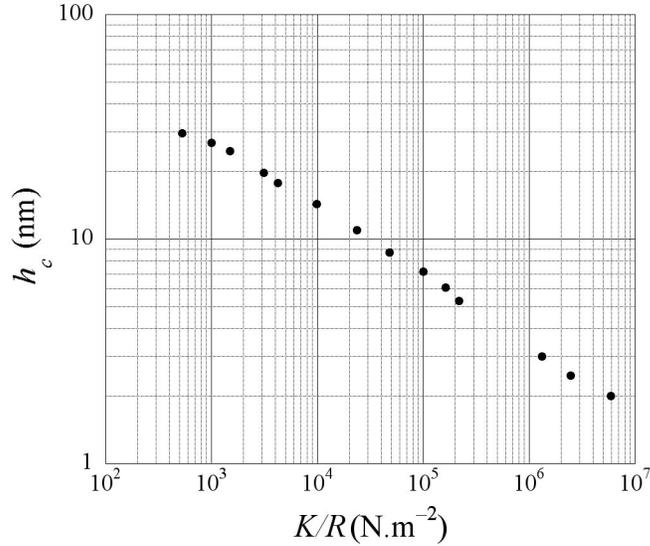


Figure 1: Données expérimentales pour la question III.3. (d'après J.N. Israelachvili et D. Tabor, Proceedings of the Royal Society, London 1972). On considérera que les barres d'erreur ont la taille des symboles représentant les points expérimentaux. Cette figure est reproduite sur le feuillet annexe de l'énoncé, à rendre avec la copie.

Vérifier que ces résultats sont compatibles avec l'analyse de III.1. Retrouver en particulier le régime non-retardé et déterminer la valeur de la constante de Hamaker A pour l'interaction mica-mica.

III.3.b. La zone de transition entre les deux régimes vous semble-t-elle conforme à l'analyse de II.6. ? Y a-t-il suffisamment de données pour conclure à la validité du régime de Casimir & Polder pour les forces retardées ? Proposer une explication pour laquelle des données expérimentales fiables n'ont pas pu être obtenues dans la zone pertinente pour le régime retardé.

III.4.a. Israelachvili & Tabor ont proposé une méthode complémentaire qui consiste à étudier la réponse du système à une modulation $\delta z(t)$ de la position du cylindre inférieur. Celui-ci est solidaire d'un cristal piézo-électrique alimenté par une tension sinusoïdale de pulsation Ω . L'amplitude du déplacement résultant est $\Delta z \simeq 0.1$ nm.

Réécrire, en tenant compte des nouvelles conditions expérimentales, l'équation de la dynamique pour $h(t)$ au voisinage de $h = h_{eq}$, position d'équilibre *stable* en l'absence de modulation du cylindre inférieur.

Linéariser cette équation en tenant compte de la faible amplitude de la modulation Δz . On définit de nouveau $K_{diff} = df_S/dh(h_{eq})$ et $\delta h(t) = h - h_{eq}$.

III.4.b. Montrer que la réponse δh du cylindre supérieur est résonante à une fréquence ω_r que l'on exprimera en fonction de K , K_{diff} , et M . Que devient ω_r lorsque $Z \rightarrow Z_c$? Lorsque $Z \rightarrow \infty$?

III.4.c. On prend maintenant en compte une force de frottement agissant sur le cylindre supérieur sous la forme $f_v = -\gamma dh/dt$.

Quel est son effet sur la résonance de δh ?

Quel comportement du déphasage $\psi(\Omega)$ entre δz et δh permet de déterminer ω_r , défini à la question précédente, et ceci quelle que soit la valeur de l'amortissement γ ?

Quelle est cependant l'influence de γ sur cette détermination ?

III.4.d. Tabor & Israelachvili ont pris comme ressort un élément piezo-électrique qui génère une tension proportionnelle à son allongement. Afin de mettre en œuvre la méthode de détermination de ω_r décrite précédemment, ils ont utilisé un amplificateur à détection synchrone.

Rappeler brièvement le principe, préciser le mode opératoire et indiquer les avantages de la méthode.

III.4.e. Les résultats ont été analysés comme suit : partant d'une position h_{eq} donnant une mesure ω_r , l'extrémité du ressort est déplacée légèrement, la nouvelle position d'équilibre est $h_{eq} + \Delta h_{eq}$, la nouvelle fréquence est $\omega_r + \Delta\omega_r$.

Établir la relation entre $\log h_{eq}$ et $\log\{\Delta h_{eq}/(\omega_r \Delta\omega_r)\}$. Analyser les données expérimentales représentées sur la Figure 2. Sont-elles compatibles avec l'expression de Casimir & Polder pour la force retardée ?

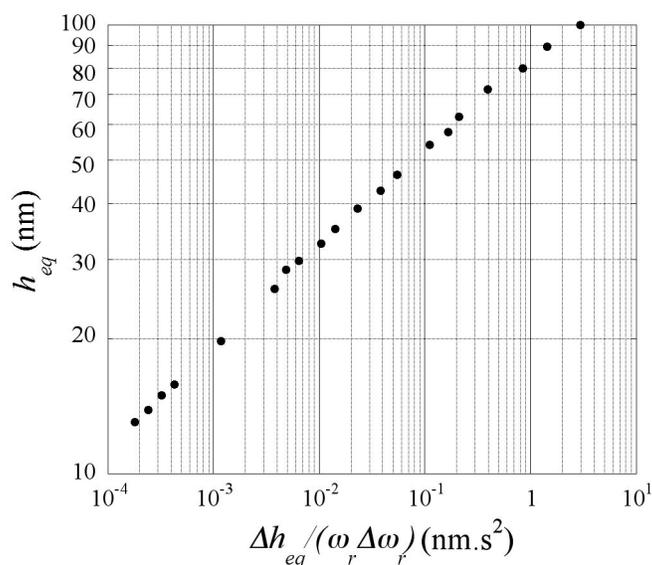


Figure 2: Données expérimentales pour la question III.4. On considérera que les barres d'erreur ont la taille des symboles représentant les points expérimentaux. Cette figure est reproduite sur le feuillet annexe de l'énoncé, à rendre avec la copie.

III.4.f. Estimer à partir des données expérimentales la valeur du produit $C'\nu^2$ pour le mica.

Pour comparer cette valeur à celle prédite par la formule de Casimir & Polder (II.6.e.), on utilisera la relation de Clausius-Mosotti :

$$\frac{\alpha\nu}{4\pi} = \frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2}$$

où ϵ_r est la permittivité diélectrique relative du milieu. On prendra pour le mica $\epsilon_r = 2.53$.

III.5. Mesure optique de h_{eq} . — Tabor & Israelachvili ont utilisé une méthode interférentielle pour déterminer la séparation h . Pour cela, les deux surfaces de mica en contact avec les lentilles cylindriques ont été couvertes avant collage d'une couche mince d'argent de coefficient de réflexion très proche de 1.

Dans un premier temps, on supposera que l'argenture a été réalisée sur les surfaces en regard des deux micas — ce qui ne peut se faire en pratique sans dégrader leur état de surface.

III.5.a. Le dispositif est éclairé par une source lumineuse condensée sur un trou placé au foyer d'une lentille d'axe perpendiculaire aux axes des deux cylindres.

Quel type d'éclairement réalise-t-on ainsi ?

III.5.b. Lorsque le rayon de courbure des cylindres est infini, quel dispositif interférentiel classique réalise-t-on ? Quelle est dans ce cas la condition d'obtention d'interférences constructives pour la lumière transmise ? On supposera que la source est monochromatique de longueur d'onde dans le vide λ .

III.5.c. En gardant à l'esprit l'idée du III.2.a que la configuration cylindre–cylindre est géométriquement équivalente à la configuration sphère–plan, on considère le cas où R est fini.

On fait l'image des micas sur un écran ; pourquoi ? Qu'observe-t-on ? Qu'apporte l'argenture des surfaces ?

III.5.d. Établir la relation donnant le rayon ρ_p de la frange d'ordre p en fonction de h et R , dans la limite où $\rho_p \ll R$. Montrer qu'il est ainsi possible de déterminer R . Peut-on déterminer h ?

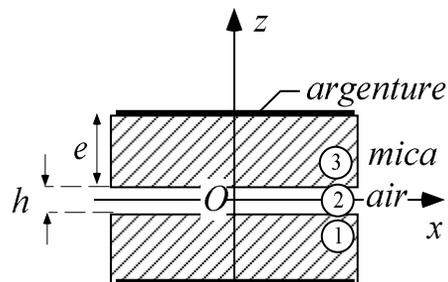
III.5.e. On remplace la source monochromatique par de la lumière blanche. Qu'observe-t-on ? La méthode précédente est-elle encore utilisable ?

On remplace l'écran par la fente d'entrée d'un spectroscopie à réseau. La fente est placée de façon à passer par le centre de la figure d'interférences. Le spectre est observé sur un écran dans le plan conjugué de la fente à travers le spectroscopie. On supposera que la dispersion dans ce plan est linéaire.

Qu'observe-t-on ? Montrer qu'on identifie naturellement des "franges" ; préciser leur forme et leur teinte ; les représenter sur un schéma. Indiquer également ce qu'on observerait avec une source monochromatique.

III.5.f. Montrer que l'analyse quantitative des franges dans le visible permet de déterminer h lorsque celui-ci est "assez grand".

III.6. — On considère maintenant la configuration pratique pour laquelle l'argenture est à l'extérieur des micas, sur les surfaces collées. On considère que R est infini et on cherche les modes stationnaires du champ électromagnétique dans la cavité constituée par le sandwich argent-mica-air-mica-argent (cf. figure ci-contre), en supposant que les argentures se comportent comme des *miroirs métalliques parfaits*. Les micas ont une épaisseur e de l'ordre du micromètre et un indice de réfraction n (on ignorera la biréfringence et la dispersion du mica) correspondant à une permittivité diélectrique relative $\epsilon_r = \sqrt{n}$. L'épaisseur du film d'air est h .



III.6.a. Quel est le rapport avec le problème initial posé en termes de conditions d'interférences constructives après traversée du système ?

III.6.b. Rappeler l'expression des relations de Maxwell reliant les champs \vec{E} et \vec{B} dans chacun des milieux considérés, supposés non-magnétiques, non-conducteurs et non-chargés, diélectriques linéaires, homogènes, isotropes. Le mica sera donc simplement caractérisé par sa permittivité diélectrique relative ϵ_r ; l'air sera assimilé au vide.

III.6.c. On cherche un champ transverse de la forme :

$$\vec{E}(z, t) = E_x(z) \cos(\omega t) \vec{u}_x ; \vec{B}(z, t) = B_y(z) \sin(\omega t) \vec{u}_y$$

Quelle relation existe-t-il entre B_y et E_x ?

Quelle est l'équation différentielle vérifiée par E_x dans chacun des milieux ?

On écrira la solution sous la forme $E_x^{(i)}(z) = \Re\{\tilde{E}_x^{(i)}\}$, \Re indiquant la partie réelle du champ complexe :

$$\tilde{E}_x^{(i)} = A_i^+ \exp(jk_i z) + A_i^- \exp(-jk_i z)$$

où $i = 1, 2, 3$ correspond aux trois milieux du sandwich ; les A_i^\pm sont des constantes complexes, ; les k_i sont trois constantes réelles.

Quelles sont les relations de dispersion reliant ω aux k_i ? En déduire que $k_1 = k_3 = nk_2$. On notera dans la suite simplement $k_2 = k$.

III.6.d. Quelles-sont les conditions aux limites pour $\tilde{E}_x^{(i)}$ au niveau des miroirs ?

Même question pour $\tilde{E}_x^{(i)}$ et $\tilde{B}_y^{(i)}$ aux interfaces air-mica ?

Montrer que la condition sur \tilde{B}_y se ramène à une condition sur $d\tilde{E}_x/dz$.

III.6.e. Faire le décompte des inconnues et des conditions aux limites et vérifier que le problème est bien posé. Sans le résoudre explicitement, indiquer comment on obtiendrait une condition sur k , n , h et e pour l'existence de solutions non-triviales. Donner la signification physique de cette relation.

III.6.f. Tout compte fait, on trouve :

$$\{\tan(kh/2) \tan(nke) - n\} \{\tan(kh/2) \cotan(nke) + 1/n\} = 0$$

où $\cotan = 1/\tan$.

Déterminer les valeurs prises par e lorsque $h \rightarrow 0$. Comment peut-on contrôler la cohérence physique du résultat ? On redéfinira l'ordre d'interférence des franges et on notera λ_p^0 la position en longueur d'onde de la frange d'ordre p .

III.6.g. On met les micas en contact ($h \rightarrow 0$). Montrer qu'on peut alors déterminer la valeur de e si n est connu.

Si on se limite aux longueurs d'onde dans le domaine du visible, estimer le nombre de franges observables et leur ordre lorsque $e \simeq 1\mu\text{m}$ (on prendra $n = 1.59$ dans tout le visible).

III.6.h. Pour $h \ll e$, exprimer le décalage $\Delta\lambda_p$ des franges d'ordre p pair (resp. impair) par rapport à leur position λ_p^0 lorsque $h = 0$. Estimer l'incertitude sur la détermination de h , en considérant qu'on mesure le décalage relatif d'une frange à 10^{-4} près.

III.6.i. Malgré les précautions expérimentales, il arrive que l'interstice entre les micas soit pollué, par exemple par un film organique (eau, ...) d'épaisseur moléculaire. En raisonnant qualitativement sur la symétrie du champ électrique dans le sandwich, montrer que le polluant affecte essentiellement une frange sur deux.

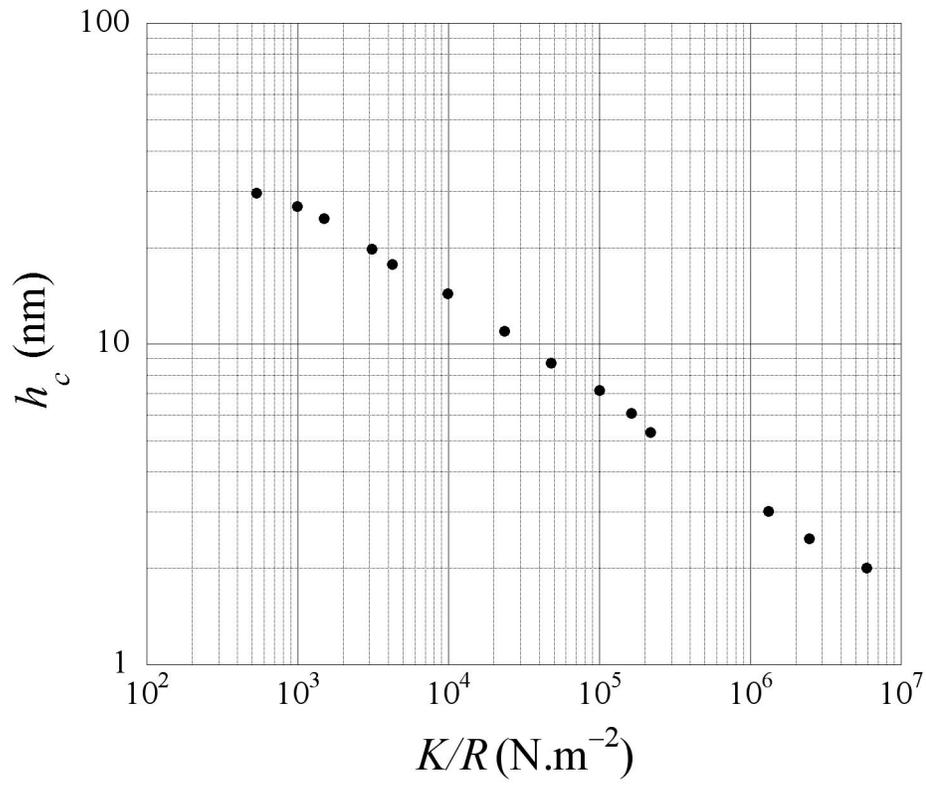


Figure 1.

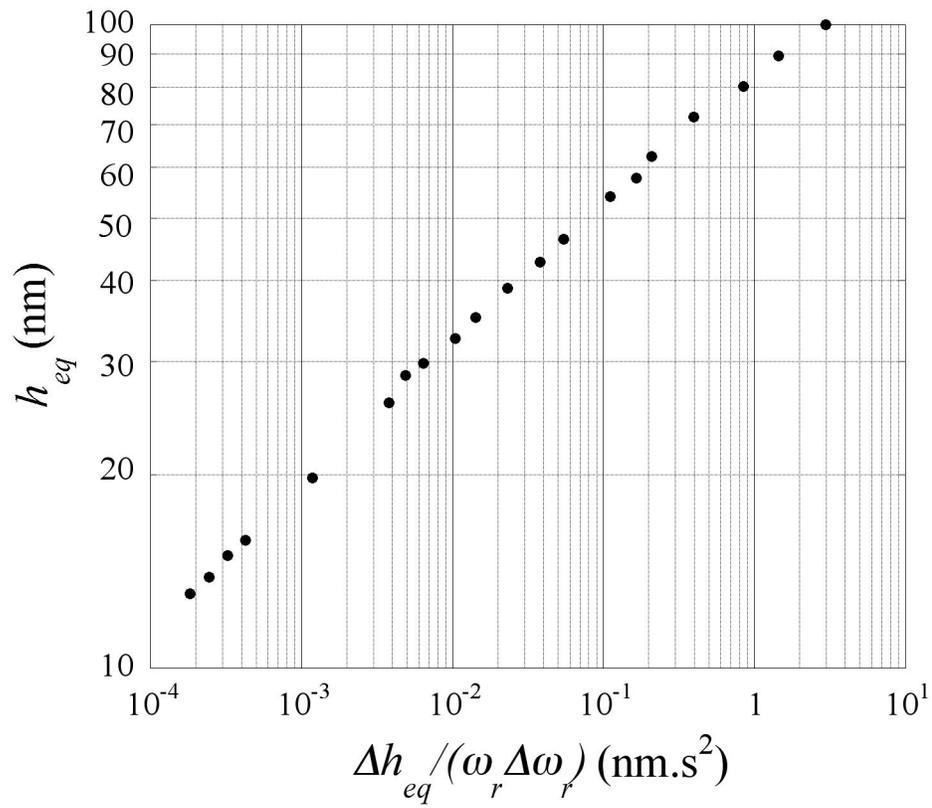


Figure 2.

10 Rapport relatif au problème de physique

L'épreuve du problème est l'occasion de tester la capacité des candidats à mobiliser leurs connaissances en physique générale sur un sujet de recherche actuel. Cette année le problème portait sur différents aspects théoriques et expérimentaux des interactions d'origine dipolaire auxquels contribuèrent quelques uns des grands noms de la physique moderne (Debye, London, Casimir, ...). Ponctué de repères "historiques", l'énoncé abordé dans l'ordre devait permettre de saisir la logique du développement d'une idée scientifique sur près d'un siècle, de la thèse de doctorat de Van der Waals (1873) jusqu'à celle d'Israelachvili (1971). La structure du problème ménageait néanmoins des entrées de secours permettant en particulier d'aborder la partie III, plus originale et tournée vers l'expérience, de façon largement indépendante des deux premières, plus classiques et "proches du cours".

Le large spectre des connaissances (légitimement) requises dans ce problème – en mécanique, thermodynamique classique et statistique, électromagnétisme et optique – associé au nombre restreint de difficultés techniques ont permis de classer efficacement l'ensemble des candidats. Il est à noter que plusieurs copies ayant obtenu la note maximale sont d'une qualité exceptionnelle.

Aucune partie du problème n'a été plus particulièrement mal traitée qu'une autre, à l'exception de l'analyse des données expérimentales (III.3 et III.4).

Un certain nombre de remarques générales seront sans doute utiles aux futurs candidats et à leurs enseignants préparateurs.

– Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et, autant que faire se peut, l'ordre des questions lorsque celui-ci suggère une logique de démonstration ; un certain nombre de points sont nécessairement affectés aux étapes intermédiaires et ne peuvent être reportés sur le résultat final, serait-il exact, si celles-là font défaut.

– Dans les réponses à des questions qualitatives les correcteurs attendent des candidats qu'il fassent preuve de *bon sens physique*, condition nécessaire et souvent suffisante à l'obtention des points.

– Les applications numériques sont valorisées. Pour être acceptables elles doivent comporter une *unité* ainsi qu'un nombre raisonnable de *chiffres significatifs*, compatible avec la précision des données numériques de l'énoncé.

– Lorsque, comme ici, l'énoncé propose l'analyse de graphes expérimentaux comme aboutissement naturel d'un développement "théorique", une telle démarche, intellectuellement gratifiante mais demandant une certaine concentration, est créditée en conséquence. Malheureusement, de nombreux candidats ayant pourtant en main tous les outils nécessaires à cette analyse, préfèrent passer à d'autres questions. Il n'est pas évident qu'il s'agisse d'un bon calcul.

Quelques remarques particulières :

II.2. Il y eut souvent confusion entre la force exercée de façon quasi-statique par un opérateur et la force d'interaction : elles sont opposées mais en thermodynamique tout n'est-il pas dans le signe ? Il était essentiel que celui-ci fût correct.

II.3.a. Le facteur 1/2 dans l'énergie potentielle, pourtant familier dans des systèmes où la grandeur extensive dépend linéairement de la grandeur intensive associée (*cf.* le ressort hookéen), n'a que rarement été identifié comme provenant de l'induction du dipôle par le champ électrique.

II.4.a,b. Le signe de μ_j était généralement faux ; celui de $f_{e|}$ également. Au résultat la relation $f_{e|} = - \kappa \cdot d$ était exacte par compensation de deux erreurs ! Correctement identifiée comme une relation de rappel élastique, elle a été créditée malgré tout.

II.6. Il s'agissait peut-être là du passage le plus original du problème. Le calcul et la mesure des forces de Casimir à relativement longue portée entre des corps séparés par du vide est un sujet actif de la recherche contemporaine. La théorie est malheureusement hors de portée des candidats à l'agrégation. L'énoncé proposait néanmoins au II.6.d. une approche du type "loi d'échelle" de la formule asymptotique de Casimir & Polder. Malgré sa simplicité, cette approche puissante a sans doute dérouté les candidats qui l'on boudée à une écrasante majorité. Elle mériterait plus d'attention lors d'une seconde lecture.

III.1. Cette partie essentiellement calculatoire – mais utile pour la suite – n'a cependant été ni négligée, ni maltraitée, ce qui est une bonne surprise.

III.2. Cette partie de mécanique d'un système à un degré de liberté a joué un rôle discriminant. Trop de candidats à l'agrégation ne savent pas écrire correctement l'équation de la dynamique d'un tel système ; ils se sont ainsi privés de nombreux points.

III.5.e. L'allure des franges en sortie de spectroscopie n'a été décrite correctement que de façon marginale ; en revanche de nombreux candidats ont à juste titre fait le rapprochement avec un spectre cannelé, ce qui leur a été compté.

III.6. La relation inversée entre ε_r et n telle qu'elle était écrite dans l'énoncé n'a pas gêné les candidats. Certains ont même relevé cette inversion dans leur copie.

11 DÉROULEMENT DES ÉPREUVES ORALES

SESSION 2005

Conditions matérielles et généralités

Les épreuves définitives (pratiques et orales) se sont déroulées au Lycée Marcelin Berthelot de Saint Maur du 18 juin au 21 juillet 2005

Le jury a délibéré immédiatement après la fin des épreuves. Les résultats ont été proclamés le 22 juillet, et le jury a reçu aussitôt les candidats qui le désiraient, afin de commenter leurs épreuves.

Les candidats admissibles à l'agrégation de physique reçoivent une convocation pour une série d'oral, comportant trois épreuves.

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

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

Ces enveloppes sont ouvertes par le candidat au début de chacune des épreuves qui commencent dès le lendemain du tirage au sort. A la session 2005, les horaires ont été les suivants :

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

Il convient de remarquer que les transports en commun ne fonctionnent qu'à partir de 5h30.

Une épreuve se déroule de la façon suivante :

- ouverture du sujet tiré au sort : un sujet obligatoire pour les leçons, et un sujet à choisir parmi deux proposés pour le montage ;
- 4 h de préparation à l'épreuve (10 minutes supplémentaires étant allouées pour permettre les déplacements entre étages) ;
- 1 h 20 d'épreuve, dont 50 min pour l'exposé d'une leçon ou 40 min pour la présentation du montage, le reste du temps pouvant être utilisé par le jury pour les questions.

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

Les épreuves sont publiques.

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

A la fin du tirage au sort, les candidats peuvent visiter les bibliothèques et la collection de matériel de physique et de chimie.

Les bibliothèques restent ouvertes aux candidats tous les soirs à partir de 18 h 15.

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

Les équipes techniques

A chacune des trois 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 celui-ci 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, vidéo-projecteurs, ...) 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 trois 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.

LEÇONS DE PHYSIQUE 2005

1. Utilisation des intégrales premières du mouvement en mécanique. Exemples et applications. (1^{er} CU)
2. Contact entre deux solides. Frottement de glissement. Applications au glissement et au roulement. (PC ou 1^{er} CU)
3. Caractère non galiléen du référentiel terrestre. Conséquences. (PCSI ou 1^{er} CU)
4. Mouvement d'un solide autour d'un axe fixe. Equilibrage statique et dynamique. Exemples. (1^{er} CU)
5. Approximation gyroscopique. Effets dans les domaines macroscopique et microscopique. (1^{er} CU)
6. Utilisation des lois de conservation dans le problème à deux corps. Applications. (MPSI, PCPSI ou 1^{er} CU)
7. Principes de la cinématique relativiste. Durée propre. Longueur propre. (1^{er} CU)
8. Collisions en relativité restreinte : application à l'étude des particules élémentaires. (1^{er} CU)
9. Mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique indépendant du temps. Applications. (1^{er} CU)
10. Modèle de l'écoulement parfait d'un fluide; validité. Relation de Bernoulli; limites et applications. (PC)
11. Notion de viscosité d'un fluide. Ecoulements visqueux, nombre de Reynolds. Exemples simples. (PC)
12. Equations de bilan en mécanique des fluides : exemples et applications. (PC)
13. Modèle du gaz parfait. (MPSI ou PCPSI)
14. Echanges énergétiques ; bilans d'énergie et d'enthalpie. (PCSI ou 1^{er} CU)
15. Exemples de phénomènes irréversibles ; bilans d'entropie. (1^{er} CU)
16. Application des deux premiers principes de la thermodynamique au fonctionnement des machines thermiques. (MPSI, PCPSI ou 1^{er} CU)
17. Evolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé : potentiels thermodynamiques. (PC)
18. Etude thermodynamique d'un système constitué par un corps pur sous plusieurs phases. Exemples. (PCSI, PC ou 1^{er} CU)
19. Notion d'état microscopique. Interprétation statistique de l'entropie. Exemples. (1^{er} CU)
20. Facteur de Boltzmann. Applications. (1^{er} CU)
21. Rayonnement d'équilibre thermique. Corps noir. Applications. (MP ou 1^{er} CU)
22. Etude d'un phénomène de transport : conduction thermique ou diffusion de particules. Applications. (1^{er} CU)
23. Conversion de puissance électromécanique. Exemples et applications. (PSI ou 1^{er} CU)
24. Induction électromagnétique. Aspects énergétiques. Applications. (PC ou 1^{er} CU)
25. Systèmes bouclés. Applications. (PSI ou 1^{er} CU)
26. Traitement d'un signal électrique : filtrage linéaire. Etude spectrale. Exemples et applications. (PSI ou 1^{er} CU)
27. Utilisation des propriétés de symétrie dans l'étude des champs électromagnétiques. Exemples. (PC ou 1^{er} CU)

28. Exemples simples de phénomènes de propagation unidimensionnels. Ondes progressives, ondes stationnaires. Aspects énergétiques. (PCSI, PC ou 1^{er} CU)
29. Ondes sonores dans les fluides (PC).
30. Propagation dans un milieu dispersif : vitesse de phase, vitesse de groupe ; paquets d'ondes planes et évolution. Exemples. (PC ou 1^{er} CU)
31. Dispersion et absorption d'une onde électromagnétique plane dans un milieu diélectrique. Modélisations microscopiques. (PC)
32. Réflexion et réfraction d'une onde électromagnétique monochromatique plane à la surface de séparation entre deux milieux diélectriques linéaires homogènes isotropes. (1^{er} CU)
33. Réflexion des ondes électromagnétiques planes à la surface d'un milieu conducteur. Effet de peau. (1^{er} CU)
34. Propriétés et applications du rayonnement dipolaire électrique. (MP, PC)
35. Notion de rayon lumineux. Principe de Fermat. Conséquences. (1^{er} CU)
36. Application des lois de l'optique à l'étude d'un instrument d'optique au choix (lunette astronomique, télescope, appareil photographique, microscope...). (1^{er} CU)
37. Obtention d'interférences à deux ondes en optique. Notion de cohérence. (PC ou 1^{er} CU)
38. Interféromètres à division d'amplitude. Applications. (1^{er} CU)
39. Diffraction de Fraunhofer. Applications. (1^{er} CU)
40. Diffraction par des structures périodiques dans différents domaines spectraux. (1^{er} CU)
41. Le photon : la particule et ses interactions avec la matière. (1^{er} CU)
42. Absorption, émission spontanée ou induite du rayonnement : coefficients d'Einstein. Applications. (1^{er} CU)
43. Dualité onde-corpuscule : Relation de Louis de Broglie ; inégalités d'Heisenberg. Applications. (1^{er} CU)
44. Puits de potentiel : exemples et applications en physique quantique. (1^{er} CU)
45. Confinement de l'électron et quantification de l'énergie dans les atomes. (1^{er} CU)
46. Effet tunnel. Applications. (1^{er} CU)
47. Le noyau : stabilité, énergie. (1^{er} CU)
48. Comportement dynamique des systèmes couplés : oscillateurs à deux degrés de liberté en mécanique classique, systèmes à deux niveaux d'énergie en physique quantique. Analogies et différences. (1^{er} CU)
49. Cohésion de la molécule et des solides ; aspects énergétiques. (1^{er} CU)
50. Chaîne linéaire infinie d'oscillateurs harmoniques. Modes propres. Approximation des milieux continus. Aspects énergétiques. (1^{er} CU)
51. Capacités thermiques : description , interprétations microscopiques. (1^{er} CU)
52. Paramagnétisme, ferromagnétisme (approximation du champ moyen). (1^{er} CU)
53. Propriétés macroscopiques des corps ferromagnétiques ; applications. (PSI ou 1^{er} CU)
54. Mécanismes de la conduction électrique. Loi d'Ohm. Effet Hall. Applications. (1^{er} CU)
55. Phénomènes de résonance dans différents domaines de la physique. (1^{er} CU)
56. Exemples d'effets de non linéarité sur le comportement d'un oscillateur. (1^{er} C)

LEÇONS DE CHIMIE 2005

1. Transformation chimique : équation de la réaction, avancement, bilan de matière. (1^{ère} scientifique)
2. Solutions électrolytiques ; mise en solution d'espèces ioniques ou moléculaires. (1^{ère} scientifique)
3. La conductimétrie : conductivité d'une solution ionique et application à la détermination de concentrations (dosage volumétrique exclu). (1^{ère} scientifique)
4. Dosages directs par réactions acido-basiques et d'oxydoréduction. (1^{ère} scientifique)
5. Le squelette carboné des hydrocarbures : relations structures - propriétés physiques, modification du squelette carboné. (nomenclature exclue). (1^{ère} scientifique)
6. Les grandes familles de réactions en chimie organique illustrées sur l'exemple des alcools. (1^{ère} scientifique)
7. Etude de l'eau de Javel : obtention, propriétés, dosage. (Terminale Sciences Médico-Sociales)
8. Les acides α -aminés. Synthèse peptidique. (Terminale Sciences Médico-Sociales)
9. Principe et applications de la spectrophotométrie. (Terminale scientifique et Terminale scientifique – Spécialité)
10. Réactions acido-basiques en solution aqueuse ; constante d'acidité. (Terminale scientifique)
11. Titrages acido-basiques suivis par pHmétrie. (Terminale scientifique)
12. Indicateurs colorés acido-basiques : étude, choix pour un dosage acide-base. (Terminale scientifique)
13. Etude d'une cinétique de réaction (catalyse exclue). (Terminale scientifique)
14. Catalyse et catalyseurs ; applications. (Terminale scientifique)
15. Estérification et hydrolyse des esters. (Terminale scientifique)
16. Saponification des esters. Les savons : mode d'action et préparation à partir des triglycérides. (Terminale scientifique)
17. L'aspirine : synthèse, dosage, formulations. (Terminale scientifique et Terminale scientifique – Spécialité)
18. Piles : mise en jeu de transformations chimiques spontanées. (Terminale scientifique)
19. Électrolyses et accumulateurs : mise en jeu de transformations chimiques forcées. (Terminale scientifique)
20. Étude qualitative et quantitative des espèces acido-basiques dans les liquides alimentaires. (Terminale scientifique – Spécialité)
21. Contrôle de qualité de l'eau. (Terminale scientifique – Spécialité)
22. Contrôle de qualité du vin. (Terminale scientifique – Spécialité)
23. Colorants : extraction, synthèse, identification. (Terminale scientifique – Spécialité)
24. Arômes et conservateurs : extraction, synthèse, dosage. (Terminale scientifique – Spécialité)

25. Dosages indirects. (Terminale scientifique et Terminale scientifique – Spécialité)
26. Évolution des propriétés physico-chimiques dans la classification périodique ; étude expérimentale. (MPSI-PTSI)
27. Structure électronique et géométrie des molécules ; illustrations des relations structure - propriétés. (MPSI-PTSI)
28. Structure et propriétés des cristaux métalliques illustrées sur l'exemple du fer. (MPSI-PTSI)
29. Enthalpie de réaction : mesure et applications. (MPSI-PTSI)
30. Illustrations et applications des réactions de complexation. (MPSI-PTSI)
31. Principe et illustrations des dosages par précipitation. (MPSI-PTSI)
32. Principe et illustrations des dosages redox par potentiométrie. (MPSI-PTSI)
33. Cinétique homogène : étude expérimentale et mécanismes réactionnels. (MPSI-PTSI)
34. Illustrations et applications des lois de déplacement des équilibres. (MP-PSI-PT)
35. Mélanges binaires : équilibres liquide-vapeur ; applications (liquides non miscibles exclus). (MP)
36. Lecture et utilisation des diagrammes d'Ellingham : application à la pyrométallurgie. (MP-PSI)
37. Application des diagrammes potentiel-pH à l'hydrométallurgie du zinc (construction de diagramme exclue). (PSI)
38. Applications des courbes intensité-potentiel. (PSI)
39. Corrosion humide du fer. Protection du fer par le zinc. (PSI)
40. Exemples de mécanismes en chimie organique : additions électrophiles sur la double liaison carbone - carbone. (PSI)

MONTAGES 2005

1. Dynamique newtonnienne.
2. Tension superficielle.
3. Dynamique des fluides.
4. Thermométrie.
5. Transitions de phase.
6. Phénomènes de transport.
7. Phénomènes dissipatifs.
8. Formation des images en optique.
9. Interférences lumineuses ; conditions d'obtention.
10. Diffraction des ondes lumineuses.
11. Spectrométrie optique.
12. Milieux optiquement actifs : biréfringence et pouvoir rotatoire.
13. Production et analyse d'une lumière polarisée.
14. Emission et absorption dans le domaine optique.
15. Lasers.
16. Photorécepteurs.
17. Production et mesure de champs magnétiques.
18. Milieux magnétiques.
19. Métaux .
20. Matériaux semi-conducteurs.
21. Condensateurs ; effets capacitifs.
22. Induction, auto-induction.
23. Conversion de puissance électrique-électrique.
24. Conversion de puissance électro-mécanique.
25. Capteurs et transducteurs.
26. Mesure des tensions et des courants.
27. Amplification de signaux.
28. Télécommunication : mise en forme, transport et détection de l'information.
29. Acquisition, analyse et traitement des signaux.
30. Mesure des fréquences temporelles (domaine de l'optique exclu).
31. Mesure de longueurs.
32. Asservissement d'une grandeur physique ; applications.
33. Instabilités et phénomènes non-linéaires.
34. Ondes et impédances.
35. Ondes acoustiques.
36. Résonance.
37. Oscillateurs.
38. Couplage des oscillateurs.
39. Filtrage.
40. Constantes physiques fondamentales ; unités.

13 Rapport relatif à la leçon de physique

La leçon est une épreuve exigeante du concours de l'agrégation de physique. Elle intervient dans la note finale avec un coefficient 4, ce qui en fait une épreuve très importante.

La lecture attentive du présent rapport et de ceux des années précédentes est une aide précieuse. Le jury a le regret d'avoir assisté à les leçons présentées par des candidats qui auraient dû suivre ce conseil mais aussi le grand plaisir d'avoir suivi des leçons présentées par d'autres qui, manifestement, en ont tenu compte.

Durant les mois qui précèdent le concours, le candidat doit réfléchir à toutes les leçons. Il ne doit pas espérer que les seules quatre heures de préparation seront suffisantes pour espérer faire une bonne prestation sur un sujet qui n'aura pas été travaillé.

Déroulement de l'épreuve

Considérations générales (préparation, questions, ...)

Le candidat doit présenter au jury une leçon tirée au sort dans une liste qui est publiée dans le rapport de la précédente session. Lors de son exposé, il s'agit pour lui de montrer des qualités essentielles pour un professeur : maîtrise des connaissances, aptitude à la communication du savoir, capacité à se faire comprendre par un auditoire, rigueur dans le vocabulaire utilisé, prise de conscience du niveau de l'exposé, savoir-faire expérimental, capacité à utiliser les outils modernes de communication (vidéo-projecteur, ...) pour animer sa présentation.

Le candidat dispose d'une bibliothèque contenant un très grand nombre d'ouvrages, de niveaux très variés. La sélection des livres utilisés doit être faite pendant l'année de préparation. Il n'est pas conseillé de se plonger dans un grand nombre d'ouvrages pendant les quatre heures qui précèdent l'exposé.

La décision, annoncée en 2004, de retirer les documents imprimés sur transparents pour rétroprojecteur, a été appliquée en 2005. En revanche, le candidat a accès à une banque de documents numérisés qu'il peut présenter au jury grâce à un ordinateur associé à un vidéoprojecteur. S'il le juge nécessaire, pendant les quatre heures de préparation, il peut réaliser des documents manuscrits sur transparents pour rétroprojecteur et monter des expériences avec l'aide d'un technicien qualifié. Ce dernier est absent lors de l'exposé et les expériences présentées le sont sous la seule responsabilité du candidat.

Celui-ci expose la leçon au jury pendant 50 minutes, au maximum, aucun dépassement n'étant autorisé. Une vingtaine de minutes est ensuite consacrée à une discussion avec le jury qui pose des questions relatives à la leçon présentée.

L'objet de ces questions est de préciser certains points de l'exposé et d'en développer d'autres. On attend que le candidat prenne une part importante à la discussion au cours de laquelle il peut fort bien redresser une situation créée par des propos inexacts au cours de l'exposé.

Mais il ne doit pas se sentir déstabilisé par une question à laquelle il ne peut répondre : l'évaluation de sa leçon fait intervenir un grand nombre de paramètres et pas seulement une bonne ou mauvaise réponse.

Remarques concernant l'exposé de la leçon.

Le sujet proposé au candidat comporte un titre et un niveau de référence. Sur ce dernier point, il s'agit soit d'un niveau de Classe Préparatoire aux Grandes Ecoles, soit d'un niveau de premier Cycle Universitaire, soit encore un choix entre les deux (dans ce dernier cas, il est souhaité que le candidat indique l'option prise).

Une lecture attentive et une analyse du **libellé exact du titre** de la leçon sont évidemment primordiales.

L'élaboration du **plan** est également un acte fondateur de la leçon. Ce plan peut apparaître au fur et à mesure du déroulement de l'exposé, ou bien avoir été écrit au tableau durant la préparation ou bien encore être présenté sur un transparent. Dans ces deux derniers cas, il est souhaité que la correspondance entre le discours et le plan soit précisée.

L'introduction doit être brève, et s'attacher d'une part à placer la leçon dans le contexte du cursus du public d'étudiants auxquels elle s'adresse et d'autre part à montrer l'intérêt et l'objectif de l'étude qui sera conduite.

La conclusion ne doit pas se limiter à une nouvelle lecture du plan mais mettre en lumière les notions physiques mises en évidence dans la leçon et ouvrir d'autres problématiques.

Au cours de l'exposé, le candidat doit s'exprimer **clairement** et de manière audible, conserver une maîtrise de soi et éviter la précipitation. Il doit également s'efforcer d'utiliser les mots justes et de définir toutes les grandeurs qu'il introduit, surtout si celles-ci apparaissent sur un transparent ou un document vidéo et vérifier la compatibilité des notations. Le candidat peut effacer le tableau à sa guise mais il doit y écrire lisiblement. Les schémas doivent être clairs et assez grands, les logiciels utilisés lors de la projection permettent un agrandissement suffisant des images (fonction « zoom »). Le fait d'être obscur, de faire des figures peu lisibles ou d'écrire avec nonchalance des mots, phrases, relations ou formules incompréhensibles n'est pas la marque d'un grand professeur de physique.

Les références historiques bien choisies, présentées pendant un temps raisonnable sont une plus value d'une leçon.

Les calculs peuvent être nécessaires mais ne doivent pas envahir l'exposé, l'utilisation des transparents permettant de dynamiser la leçon. Il ne faut pas non plus tomber dans l'excès inverse, c'est-à-dire dans la pratique d'un escamotage pur et simple. En tout état de cause, le jury est particulièrement sensible au fait que la physique des phénomènes étudiés est primordiale.

Les **documents vidéo** (et les transparents) sont intéressants lorsqu'il s'agit de présenter des schémas, des valeurs numériques ou des ordres de grandeur. Leur utilisation doit être envisagée avec mesure et raison : une leçon ne peut pas se limiter à un long défilé de transparents lus par le candidat.

De même, le jury n'accepte pas que celui-ci se contente de lire ses notes (ou pire encore des livres) au tableau.

La **présentation d'expériences** (dites « de cours »), chaque fois que le sujet s'y prête, est très appréciée. Ces expériences doivent être judicieusement choisies de manière à enrichir l'exposé ; cependant, elles ne doivent pas y occuper une place trop importante. Il faut donc éviter les mesures

déliçates qui prennent trop de temps et qui sont plus spécifiquement évaluées lors de l'épreuve de montage.

Remarques particulières sur quelques leçons

▪ **Leçons 1 à 9 : Mécanique.**

Leçon 1 : La notion d'intégrale première doit être définie et utilisée. Les méthodes dégagées dans cette leçon peuvent conduire à des discussions graphiques dont la pertinence vaut souvent mieux que la résolution analytique de problèmes triviaux. On peut trouver des intégrales premières en mécanique du solide et des fluides.

Leçon 2 : Il serait pertinent d'étudier les aspects énergétiques et de décrire l'exemple d'un mouvement où intervient du roulement avec glissement et sans glissement.

Leçon 5 : La réalisation d'expériences est toujours appréciée dans cette leçon, surtout si elles sont mises clairement en relation avec les résultats théoriques. Comme dans toute leçon de mécanique, les référentiels doivent être correctement définis. La notion de référentiel barycentrique, quand elle est introduite, est souvent confuse. Le temps imparti au domaine microscopique est trop court.

Leçon 6 : Les lois de conservation doivent être bien dégagées et bien utilisées. L'intérêt du référentiel barycentrique et de la particule fictive doit être souligné.

Leçon 7 : La notion d'évènement est cruciale. Les mesures des durées et longueurs « impropres » restent souvent mystérieuses.

Leçon 8 : L'intérêt du référentiel barycentrique dans l'évaluation du seuil de réaction n'apparaît pas toujours clairement. Des exemples contemporains sont appréciés.

Leçon 9 : Le champ magnétique n'est pas forcément uniforme. Dans ce cas, il faut préciser l'origine, la nature et l'intérêt de la non-uniformité de ce champ. On peut envisager des applications dans le domaine quantique.

▪ **Leçons 10 à 12 : Mécanique des fluides.**

Leçon 10 : La différence entre écoulement incompressible et fluide incompressible est souvent ignorée, de même qu'entre écoulement parfait et fluide parfait.

Leçon 11 : La relation entre la valeur du nombre de Reynolds et la nature de l'écoulement sont mal dégagées. Il y a souvent confusion entre tourbillon et turbulence. Les conditions d'application de l'équation de Navier-Stokes sont ignorées.

Leçon 12 : Il s'agit d'appliquer les lois de la mécanique et de la thermodynamique à des systèmes fluides en écoulement permanent.

▪ **Leçons 13 à 22 : Thermodynamique.**

Les notions de système, d'état d'équilibre et de fonction d'état doivent être parfaitement maîtrisées.

Leçon 13 : Les notions de température cinétique et de température thermodynamique doivent être clairement dégagées.

Leçon 14 : L'objet de cette leçon n'est pas de rappeler les fondements de la thermodynamique ni de les justifier mais de les appliquer à des exemples intéressants qui ne sauraient se limiter aux détenteurs de gaz parfaits. L'utilisation de l'enthalpie ne doit pas se limiter aux transformations isobares. Il n'est pas exclu de faire appel à bon escient au deuxième principe.

Leçon 15 : On note des confusions sur l'écriture même du deuxième principe. Les bilans ne doivent pas se limiter aux irréversibilités liées aux diffusions thermique ou de particules. Les critères d'irréversibilité doivent être dégagés. Il n'est pas nécessaire de calculer systématiquement l'entropie créée pour déterminer si une transformation est ou n'est pas réversible.

Leçon 18 : Cette leçon est parfois confondue avec une étude descriptive des changements d'état.

Leçon 20 : Curieusement, la valeur numérique de la constante de Boltzmann n'est pas connue. D'une manière générale, les leçons présentées pèchent par manque d'ordres de grandeur des énergies mises en jeu.

▪ **Leçons 23 à 26 : Electricité dans l'ARQS et électronique.**

Leçon 23 : Il ne faut pas confondre force de Lorentz sur un porteur de charge et force de Laplace sur un conducteur. Toutes les grandeurs introduites doivent être algébriques ou vectorielles, ce qui nécessite de préciser les orientations et les bases de projection. Il ne faut pas limiter les applications au seul haut-parleur.

Leçon 24 : Il faut orienter les circuits filiformes et ne pas s'y limiter : les applications mettant en jeu des courants volumiques induits sont particulièrement appréciées.

Leçon 25 : Cette leçon doit être préparée avec soin avant le concours. L'intérêt du bouclage ne doit pas apparaître uniquement comme une fonction d'asservissement assurant la stabilité d'un système. Notamment, un oscillateur auto-entretenu constitue un exemple de système électronique bouclé.

Leçon 26 : Cette leçon ne saurait se limiter à l'étude des filtres du premier ordre. Le jury attend la définition d'un filtre et de ses caractéristiques ainsi que l'exploitation pratique de ces dernières.

▪ **Leçons 27 à 34 : Electromagnétisme et ondes.**

Leçon 27 : Cette leçon ne doit pas être traitée dans le cadre strict de la statique.

Leçon 28 : Une onde stationnaire n'est pas forcément résonante.

Leçon 32 : Il faut éviter les calculs longs et fastidieux et faire émerger la physique des phénomènes comme pour la réflexion totale et l'onde évanescente qui apparaît dans ce cas.

▪ **Leçons 35 à 40 : Optique.**

Leçon 35 : La notion de rayon lumineux reste imprécise. L'expression mathématique du principe de Fermat mettant en avant l'expression de l'infiniment petit du premier ordre mis en jeu est souvent ignorée. Par ailleurs, l'interprétation du stigmatisme est une application intéressante du principe de Fermat.

Leçon 37 : Dans cette leçon doivent apparaître les problèmes liés au détecteurs (moyennes quadratiques) et aux sources (processus d'émission et nature des ondes émises), conduisant à la nécessité d'utiliser des montages interférométriques pour obtenir un terme de corrélation. Les phénomènes de localisation sont souvent mal formulés ou ignorés.

Leçon 38 : Le Michelson n'est souvent utilisé qu'en lame d'air. Les problèmes de localisation et les détails expérimentaux sont rarement présents, tout comme les applications. On peut, pour cette leçon, admettre que les dispositifs par division du front d'onde ont déjà été étudiés auparavant, ce qui permet au candidat d'entrer tout de suite dans le vif du sujet de la division d'amplitude et de son intérêt.

Leçon 39 : Rappelons que la diffraction de Fraunhofer accompagne l'image géométrique d'une source initiale et que l'écriture du principe de Huygens-Fresnel dans le cas de l'approximation de Fraunhofer doit être rigoureuse. Les applications ne doivent pas se limiter au trou circulaire et à la fente fine. Dans ce dernier cas, il faut justifier le calcul qui est mené.

Leçon 40 : On peut admettre que l'expression mathématique du principe de Huygens-Fresnel est acquise, ainsi que son application au cas d'une ouverture unique, plus particulièrement d'une fente fine.

▪ **Leçons 41 à 56 : Physique de la matière.**

En ce qui concerne les leçons 30, 43, 44, 45, 46, 48 et 49, la lecture attentive de la composition de physique 2005 et de son corrigé est vivement conseillée.

Leçon 41 : Le photon possède aussi un moment cinétique. Cette leçon ne doit pas se limiter à l'effet Compton.

Leçons 44 et 45 : Les notions de confinement et de discrétisation de l'énergie qui en découle doivent être dégagées.

Leçon 45 : Le jury n'attend pas un exposé purement historique.

Leçon 48 : La notion de mode propre doit être parfaitement maîtrisée.

Leçon 53 : Les dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette leçon doivent être parfaitement maîtrisés. Il existe bien d'autres applications que le transformateur idéal.

Leçon 55 : L'aspect énergétique de la résonance est ignoré la plupart du temps. Trop souvent, la notion même de résonance n'est liée qu'à l'existence d'un maximum d'amplitude. Les applications dans le domaine microscopique sont rarement abordées.

Session 2006

L'attention des candidats est attirée sur un changement important.

Les leçons de physique de la session 2006 (cf document 16a) ne font plus référence individuellement à un programme précis de classe ou à niveau spécifique. Elles seront à traiter au niveau des classes préparatoires scientifiques ou au niveau de la licence de physique ; dans ce dernier cas, il conviendra de se placer dans la mesure du possible aux niveaux des deux premières années de licence (L1 et L2).

Cette disposition est la conséquence de l'organisation des études universitaires selon le schéma LMD.

Elle répond par ailleurs à la volonté de laisser davantage de liberté aux candidats. Le jury préfère en effet juger ceux-ci sur leur compréhension des phénomènes physiques plutôt que sur la stricte conformité de leur exposé à un programme. Cette évolution est importante : cette liberté pédagogique accrue devra être prise en compte dans la préparation au concours : plus que jamais, l'improvisation est à proscrire.

14 Rapport relatif à la leçon de chimie

L'épreuve de Chimie à l'oral de l'agrégation de Sciences Physiques option Physique comporte une partie de préparation (4 heures) et un exposé (50 minutes). Au bout de 45 minutes, le candidat est averti de la nécessité de conclure dans les 5 minutes dont il dispose pleinement. Cependant, le jury veille à respecter strictement cette répartition horaire et un candidat sera interrompu dans sa présentation si le temps imparti est atteint. L'entretien se poursuit alors par des questions d'une durée de l'ordre de 15 à 20 minutes, visant à éclaircir et à développer certains points de la leçon.

Les titres des leçons proposées et portées à la connaissance des candidats sont extraits des programmes de chimie des classes de premières et terminales scientifiques et SMS ainsi que des classes préparatoires MPSI, PTSI, MP, PSI et PT. Les futurs candidats sont vivement invités à consulter les précédents rapports disponibles sur le site de l'agrégation externe de physique :

<http://agregation.physique.free.fr>

Déroulement de l'épreuve

La préparation (4 heures) : pour construire leur leçon, les candidats disposent d'une bibliothèque où sont disponibles les programmes officiels, des livres et des bases de données informatiques. Ils sont assistés d'une équipe technique dans la mise en œuvre des expériences visant à illustrer le sujet abordé.

La présentation (50 minutes) s'appuie nécessairement sur le titre de la leçon. Le candidat doit prévoir un plan clair et détaillé. Son propos est illustré par des expériences judicieusement choisies et exploitées. Une attention particulière est accordée à la précision et à la rigueur du langage, ainsi qu'au souci d'interprétation des expériences présentées. L'aisance orale et l'utilisation minimale des notes manuscrites constituent des qualités appréciées chez de futurs enseignants. En particulier, la présentation d'un protocole expérimental, l'écriture et l'ajustement des nombres stœchiométriques d'une réaction chimique sont des moments où il faut faire preuve d'assurance et de dynamisme. Or, il s'avère que de nombreux candidats n'ont pas la maîtrise des tableaux d'avancement dans les équilibres chimiques.

Une utilisation avertie de l'outil informatique (vidéo-projection de documents mis à disposition, traitement mathématique des données expérimentales) doit conduire à une illustration soignée et à une interprétation correcte des résultats expérimentaux. Cette pratique passe nécessairement par une maîtrise de ces outils et de leur mise en œuvre. Les documents projetés doivent être clairs et impérativement commentés.

L'illustration expérimentale compte pour une part importante dans l'évaluation des leçons. Rappelons que le jury attend du candidat la réalisation de certaines expériences préparées. Le protocole expérimental doit être soigneusement rappelé en indiquant les proportions et les instruments de mesure utilisés. Certaines étapes (dosages, chromatographie, mesures spectrophotométriques) doivent être reproduites pendant la leçon, ce qui permet au jury de s'assurer alors du soin et de l'habileté expérimentale du candidat et de vérifier que les précautions d'usage sont prises. Enfin, une manipulation n'a de valeur que si elle est effectivement interprétée et exploitée. Une évaluation de la précision d'une mesure est vivement souhaitée. La confrontation à des données éventuellement tabulées doit permettre au candidat d'évaluer la pertinence de ses manipulations. Signalons à ce titre qu'une valeur tabulée est rarement une valeur théorique.

Durant l'exposé, les membres du jury curieux peuvent être amenés à se déplacer pour consulter les ouvrages utilisés pendant la préparation ou observer de près une manipulation réalisée par le candidat. Ceci ne doit en aucun cas perturber l'avancement de la leçon.

Les questions : durant cette dernière phase, le jury intervient en posant des questions visant à préciser certains points de la présentation et à en développer d'autres. Le cadre strict de l'intitulé de la leçon ainsi que le niveau imposé sont souvent abandonnés afin d'apprécier le recul et les connaissances du candidat. L'occasion lui est donnée de montrer sa capacité à réagir sur un problème particulier et à y répondre avec concision et clarté.

Conseils généraux

Exposé oral : le candidat doit veiller à construire sa leçon après avoir consulté différents ouvrages, évitant ainsi de reproduire le plan d'une référence unique dont il n'aura pas nécessairement une parfaite compréhension. Rappelons d'autre part que les chapitres de ces mêmes ouvrages reposent sur les textes des programmes officiels. Cependant, les intitulés des leçons proposées au concours de l'agrégation n'imposent en aucun cas le suivi scrupuleux d'un chapitre précis. En particulier, certaines leçons reposent davantage sur l'illustration d'un concept que sur l'introduction et la mathématisation de celui-ci qui seraient indispensables devant une classe. Le jury invite vivement les candidats à analyser précisément le titre de la leçon avant de se lancer dans la construction d'un plan, afin d'éviter une présentation déséquilibrée et/ou partiellement hors-sujet. Une leçon d'un niveau classe préparatoire ne doit pas nécessairement se limiter à une présentation théorique, de même qu'une présentation naïve d'une leçon de terminale peut être sanctionnée.

Une introduction brève permet de situer le propos dans le contexte du programme en signalant en particulier les pré-requis, les objectifs et l'intérêt de la leçon étudiée. Tout exposé s'accompagne d'une conclusion claire et concise dans laquelle les points essentiels présentés pourront être rappelés mais dont l'objectif est également d'élargir la problématique.

Les présentations expérimentales doivent être soigneusement préparées. Certains candidats perdent un temps précieux à reprendre des étapes ne présentant aucun intérêt (remplissage d'une burette par exemple). Le jury apprécie davantage le souci d'exploitation des expériences, la caractérisation des produits (mesure d'une température de fusion, chromatographie sur couche mince) ou le calcul du rendement d'une synthèse. D'autre part, les candidats doivent être attentifs à la précision de leurs mesures. En particulier, une estimation, même grossière, de l'erreur dans un dosage sera vivement appréciée. Signalons que certaines techniques expérimentales mises en oeuvre (distillation, hydrodistillation, conductimétrie) ne semblent pas toujours maîtrisées alors qu'elles constituent des illustrations presque indispensables de certaines leçons. Enfin, les protocoles strictement académiques (exemple : titrage de 10 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol.L⁻¹ par une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L⁻¹) sont moins intéressants et moins appréciés que les expériences utilisant des composés de la vie courante qui sont néanmoins souvent complexes et qui demandent une rigueur accrue dans l'interprétation des résultats obtenus.

Questions : les réponses apportées par le candidat contribuent naturellement à son évaluation. La période de préparation doit lui permettre d'appréhender cet exercice en consultant, par exemple, des ouvrages spécialisés. Signalons que les questions posées ne visent en aucun cas à sanctionner une présentation mais plutôt à en corriger et/ou en approfondir le contenu. Par conséquent, un candidat ne doit pas être destabilisé par une question pour laquelle il ne dispose

visiblement pas de réponse. Le jury préférera assurément passer à une autre question plutôt que d'écouter un long développement hasardeux et peu convaincant.

Conclusion

La réussite à cette épreuve passe d'abord par une analyse critique du titre de la leçon. Pour le candidat, il s'agit de dégager les notions essentielles du sujet suivant une logique articulée autour d'un plan et d'un ensemble d'expériences soigneusement présentées et interprétées. La disparité des niveaux des leçons proposées requiert une capacité d'adaptation nécessaire pour transmettre un message avec rigueur, enthousiasme et pédagogie.

Remarques particulières sur quelques leçons

Les commentaires qui suivent visent à attirer l'attention des futurs candidats sur les difficultés rencontrées et les attentes particulières du jury. La numérotation des leçons correspond à celle de la session 2005.

Leçon 2 : La justification du découpage "ionisation-solvatation-dispersion" des effets de l'eau est mal justifiée.

Leçon 3 : La relation entre conductance et conductivité n'est pas toujours démontrée expérimentalement.

Leçon 8 : Le caractère acido-basique des amino-acides n'est pas toujours mis en évidence. Polyamides et polypeptides conduisent à une certaine confusion.

Leçon 9 : L'illustration expérimentale de la loi de Beer-Lambert doit mettre en évidence une relation linéaire et non affine entre l'absorbance et la concentration. Le point (0,0) fait partie de la courbe.

Leçon 10 : L'analyse de l'intitulé de la leçon invite à montrer expérimentalement le caractère constant du pKa d'un couple acido-basique.

Leçon 12 : L'apparent désaccord entre la zone de virage définie par $[pK_a - 1, pK_a + 1]$ et les données tabulées est rarement analysé. Ce commentaire est bien évidemment valable pour d'autres leçons.

Leçon 13 : L'étude qualitative des facteurs cinétiques fait partie des pré-requis.

Leçon 16 : Le rôle de la base dans le déplacement d'équilibre doit impérativement être dégagé. D'autre part, la saponification d'un ester benzoïque n'a de valeur que si elle s'accompagne d'un calcul de rendement.

Leçons 18 et 19 : Pour être convaincantes et démonstratives, les expériences proposées doivent mettre en évidence le sens de circulation du courant.

Leçon 26 : L'intitulé suggère une démonstration expérimentale de l'évolution des propriétés.

Leçon 28 : L'intitulé suggère une présentation des *propriétés* des métaux.

Leçon 29 : Comme indiqué dans le titre, cette leçon doit effectivement s'articuler autour de la *mesure* et des *applications*.

Leçon 30 : La leçon ne porte pas sur la traduction mathématique des équilibres de complexation.

Leçons 36, 37 et 38 : Les diagrammes d'Ellingham et potentiel-pH, les courbes $i=f(E)$ sont supposées connus.

Leçon 39 : Un lien existe entre les conditions de tracé des courbes $i=f(E)$ et l'utilisation que l'on en fait dans l'application étudiée.

15 Rapport relatif au montage de physique

Les candidats pourront consulter avec profit les rapports rédigés les années antérieures.

Remarques générales sur l'épreuve de montage

Un des buts de cette épreuve est l'évaluation des compétences expérimentales des futurs professeurs. Mais un montage n'est pas une suite de manipulations plus ou moins disparates. L'ensemble doit former un tout cohérent qui illustre de façon quantitative les phénomènes essentiels du sujet traité.

La présentation devant le jury, d'une durée de 40 minutes, est précédée d'une préparation des expériences qui dure 4 heures et qui est faite avec l'assistance de techniciens et de professeurs préparateurs. Suite à cette présentation, le jury interroge le candidat qui doit préciser ses choix expérimentaux et montrer sa compréhension des phénomènes.

Le candidat doit donc réaliser des expériences, mais aussi effectuer des mesures et les interpréter. Le langage doit être précis et les mots utilisés pour décrire un phénomène doivent être choisis avec soin et justes. Si un ensemble de mesures est nécessaire, afin de valider un modèle par exemple, l'essentiel du travail peut être effectué en préparation, un des points étant relevé devant le jury. Celui-ci doit en effet pouvoir évaluer le protocole expérimental mis en place.

Bien entendu, le candidat doit également montrer son habileté expérimentale. S'il n'est pas utile que tout ce qui a été préparé soit repris devant le jury (car cela est fastidieux et prend trop de temps), il est impératif que, pour chaque expérience présentée, au moins une mesure soit faite pendant la présentation.

Le montage n'est pas un exposé théorique et l'introduction, qui peut être nécessaire, doit être brève. Les expressions et les relations mathématiques utilisées pour exploiter une expérience n'ont pas à être démontrées. Le candidat peut toutefois rappeler oralement et brièvement leur provenance. Le montage n'est pas non plus une « *leçon de chose* » qualitative. Si certaines expériences pertinentes peuvent être présentées rapidement sans mesure, l'essentiel du travail doit porter sur le traitement quantitatif. Il convient donc de maîtriser l'utilisation des appareils de mesure, de connaître leur principe de fonctionnement et leurs limites.

Les sujets proposés sont suffisamment vastes pour que le candidat ne puisse prétendre à l'exhaustivité dans leur traitement. Aussi, aucune manipulation n'est *a priori* attendue par le jury. Le choix des expériences doit permettre une bonne couverture du sujet. Toutefois, il est toujours préférable de se concentrer sur un nombre limité d'expériences simples dont l'interprétation, maîtrisée, est portée à terme. Trop souvent, les candidats « survolent » un nombre excessif d'expériences mal maîtrisées. Rappelons que les montages dits « *catalogues* » et les expériences « *presse-bouton* », où le candidat n'a aucune décision à prendre, n'apportent que peu de points.

Quand cela est possible, il est préférable de rendre la manipulation visible par l'auditoire en tournant vers la salle les écrans d'optique et les façades des appareils de mesure, ou en utilisant un vidéo-projecteur. Toutefois, le jury n'hésite pas à se déplacer durant l'exposé pour observer de plus près un phénomène ou le réglage d'un appareil. Le jury apprécie les belles images, les alignements soignés, les oscillogrammes stables, les courbes légendées, ...

L'utilisation d'un tableur pour la réalisation de graphes est préférée à celle d'une feuille de papier millimétré.

Les candidats sont également jugés sur la pertinence et la compréhension de leurs mesures, l'exploitation des résultats obtenus ainsi que l'attitude critique vis à vis de ceux-ci. Le choix des instruments, des valeurs des composants, des fréquences, des masses, des amplitudes, ... doit être justifié. Un futur professeur ne peut pas se contenter de recopier les valeurs d'un livre (aussi bon et connu soit-il !) sans esprit critique.

L'exploitation des résultats consiste en un commentaire critique permettant de tirer une information utilisable. Il peut s'agir de valider ou d'infirmer un modèle théorique, de mesurer une constante physique, une caractéristique d'un appareil, ... Cette démarche nécessite en premier lieu la connaissance du nombre de chiffres significatifs du résultat de la mesure en soulignant le point limitant. L'évaluation de l'incertitude sur une mesure nécessite beaucoup de bon sens ; la résolution des appareils n'est pas seule en cause et il faut souvent prendre en compte le protocole de mesure.

Les handbooks sont trop peu utilisés. On trouve la plupart des caractéristiques physiques des matériaux ainsi que les conditions dans lesquelles elles ont été mesurées ; ceci peut apporter de précieux renseignements pour commenter pertinemment une mesure.

Lorsque la loi recherchée est *a priori* linéaire, il convient de se demander si l'origine (0, 0) est un point expérimental donc une valeur pertinente ; si tel est le cas, sa prise en compte permet en général l'obtention d'une meilleure valeur de la pente. Si la régression linéaire conduit à une mesure, via la pente ou l'ordonnée à l'origine, le résultat devrait logiquement être plus précis que celui qui serait obtenu avec un seul point. Dans tous les cas, la validation d'une loi (linéaire ou autre) ne peut pas se faire en l'absence de barres d'erreur sur les valeurs des grandeurs.

Il n'est ni rare, ni choquant, qu'une grandeur mesurée ne soit pas en accord avec la valeur attendue. Il peut exister des erreurs systématiques. Si une cause d'erreur est proposée, à défaut de pouvoir l'évaluer, il faut au moins préciser si son influence joue dans le bon sens.

Remarques particulières sur quelques montages :

(les numéros indiqués sont ceux de la liste de montage 2005)

Montage n°2 : Dans la détermination de tensions superficielles par arrachement, une meilleure maîtrise du protocole de mesure permettrait une discussion des incertitudes.

Montage n°3 : Il serait bon que les candidats recherchent dans un handbook la valeur de la viscosité du corps étudié et sa dépendance en fonction de la température.

Montage n°5 : La mesure d'une chaleur latente de changement d'état (enthalpie de changement d'état) est trop rarement effectuée.

Montage n°8 : Ce montage ne doit pas se résumer à l'étude des défauts !

Montage n°10 : Il est souhaitable de ne pas se limiter aux sources lasers.

- Montage n°11 : La notion de résolution est importante et doit être abordée. Il en est de même de l'influence de la largeur de la fente d'entrée. L'usage des spectromètres informatisés à fibre ne doit pas être exclusif.
- Montage n°16 : Le temps de réponse d'un photorécepteur peut dépendre du circuit dans lequel ce composant est inséré.
- Montage n°17 : L'ordre de grandeur de la composante horizontale du champ magnétique terrestre doit être connu. Il en est de même de l'existence d'un décalage systématique du zéro d'une sonde à effet Hall également.
- Montages n°23 et 24 : Les hacheurs (même sous la forme série, la plus simple) ne sont pas utilisés pour alimenter les moteurs à courant continu.
- Montage n°28 : Trop souvent, la modulation se limite à la seule modulation d'amplitude.
- Montage n°30 : La résolution de la mesure de fréquence par FFT peut être abordée.
- Montage n°31 : Les appareils de mesure traditionnels (palmer, mètre-ruban) permettent de vérifier les valeurs obtenues par des méthodes dont on cherche à illustrer le principe.
- Montage n°34 : Les notions d'onde et d'impédance ne doivent pas être totalement disjointes.
- Montage n°36 : La résonance n'est pas une amplification. L'influence de l'amortissement est souvent négligée.
- Montage n°37 : Le cœur du sujet devrait être les oscillateurs auto-entretenus, quasi-sinusoïdaux ou non.
- Montage n°38 : Les systèmes propagatifs à constantes réparties n'ont leur place dans ce montage qu'à condition de faire référence explicitement au couplage lors de la manipulation présentée.
- Montage n°39 : Ce montage ne doit pas se limiter aux filtres passifs. D'autres domaines que l'électronique peuvent également être abordés.

LEÇONS DE PHYSIQUE 2006

Les leçons sont à traiter au niveau des classes préparatoires scientifiques ou au niveau de la licence de physique. Dans ce dernier cas, il convient de se placer dans la mesure du possible aux niveaux des deux premières années de licence (niveaux L_1 et L_2).

1. Contact entre deux solides. Frottement de glissement. Applications au glissement et au roulement.
2. Caractère non galiléen du référentiel terrestre. Conséquences.
3. Mouvement d'un solide autour d'un axe fixe. Equilibrage statique et dynamique. Exemples.
4. Approximation gyroscopique. Effets dans les domaines macroscopique et microscopique.
5. Utilisation des lois de conservation dans le problème à deux corps. Applications.
6. Principes de la cinématique relativiste. Durée propre. Longueur propre.
7. Collisions en relativité restreinte : application à l'étude des particules élémentaires.
8. Mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique indépendant du temps. Applications.
9. Modèle de l'écoulement parfait d'un fluide; validité. Relation de Bernoulli ; limites et applications.
10. Notion de viscosité d'un fluide. Ecoulements visqueux, nombre de Reynolds. Exemples simples.
11. Equations de bilan en mécanique des fluides : exemples et applications.
12. Modèle du gaz parfait.
13. Etat d'équilibre thermodynamique. Fonctions d'état. Identité thermodynamique. Applications.
14. Evolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé ; potentiels thermodynamiques.
15. Thermodynamique des phénomènes irréversibles.
16. Application des deux premiers principes de la thermodynamique au fonctionnement des machines thermiques.
17. Etude thermodynamique d'un système constitué par un corps pur sous plusieurs phases. Exemples.
18. Notion d'état microscopique. Interprétation statistique de l'entropie. Exemples.
19. Facteur de Boltzmann. Applications.
20. Rayonnement d'équilibre thermique. Corps noir. Applications.
21. Etude d'un phénomène de transport : conduction thermique ou diffusion de particules. Applications.
22. Conversion de puissance électromécanique. Exemples et applications.
23. Induction électromagnétique. Aspects énergétiques. Applications.
24. Systèmes bouclés. Applications.
25. Traitement d'un signal électrique : filtrage linéaire. Etude spectrale. Exemples et applications.
26. Utilisation des propriétés de symétrie dans l'étude des champs électromagnétiques. Exemples.

27. Exemples de phénomènes de propagation unidimensionnels. Ondes progressives, ondes stationnaires. Aspects énergétiques.
28. Ondes sonores dans les fluides.
29. Propagation dans un milieu dispersif : vitesse de phase, vitesse de groupe ; paquets d'ondes planes et évolution. Exemples.
30. Dispersion et absorption d'une onde électromagnétique plane dans un milieu diélectrique. Modélisations microscopiques.
31. Réflexion et réfraction d'une onde électromagnétique monochromatique plane à la surface de séparation entre deux milieux diélectriques linéaires homogènes isotropes.
32. Réflexion des ondes électromagnétiques planes à la surface d'un milieu conducteur dans le cas d'une incidence normale. Effet de peau.
33. Propriétés et applications du rayonnement dipolaire électrique.
34. Notion de rayon lumineux. Principe de Fermat. Conséquences et applications.
35. Application des lois de l'optique à l'étude d'un instrument d'optique au choix (lunette astronomique, télescope, appareil photographique, microscope...).
36. Obtention d'interférences à deux ondes en optique. Notion de cohérence.
37. Interféromètres à division d'amplitude. Applications.
38. Diffraction de Fraunhofer. Applications.
39. Diffraction par des structures périodiques dans différents domaines spectraux.
40. Le photon : la particule et ses interactions avec la matière.
41. Absorption, émission spontanée ou induite du rayonnement : coefficients d'Einstein. Applications.
42. Dualité onde-corpuscule : Relation de Louis de Broglie ; inégalités d'Heisenberg. Applications.
43. Puits de potentiel : exemples et applications en physique quantique.
44. Confinement de l'électron et quantification de l'énergie dans les atomes.
45. Effet tunnel. Applications.
46. Le noyau : stabilité, énergie.
47. Comportement dynamique des systèmes couplés : oscillateurs à deux degrés de liberté en mécanique classique, systèmes à deux niveaux d'énergie en physique quantique. Analogies et différences.
48. Cohésion de la molécule et des solides ; aspects énergétiques.
49. Chaîne linéaire infinie d'oscillateurs harmoniques. Modes propres. Approximation des milieux continus. Aspects énergétiques.
50. Capacités thermiques : description , interprétations microscopiques.
51. Paramagnétisme, ferromagnétisme (approximation du champ moyen).
52. Propriétés macroscopiques des corps ferromagnétiques ; applications.
53. Mécanismes de la conduction électrique. Loi d'Ohm. Effet Hall. Applications.
54. Phénomènes de résonance dans différents domaines de la physique.
55. Exemples d'effets de non linéarité sur le comportement d'un oscillateur.

LEÇONS DE CHIMIE 2006

1. Transformation chimique : équation de la réaction, avancement, bilan de matière. (1^{ère} scientifique)
2. Solutions électrolytiques ; mise en solution d'espèces ioniques ou moléculaires. (1^{ère} scientifique)
3. La conductimétrie : conductivité d'une solution ionique et application à la détermination de concentrations (dosage volumétrique exclu). (1^{ère} scientifique)
4. Dosages directs par réactions acido-basiques et d'oxydoréduction. (1^{ère} scientifique)
5. Le squelette carboné des hydrocarbures : relations structures - propriétés physiques, modification du squelette carboné. (nomenclature exclue). (1^{ère} scientifique)
6. Les grandes familles de réactions en chimie organique illustrées sur l'exemple des alcools. (1^{ère} scientifique)
7. Etude de l'eau de Javel : obtention, propriétés, dosage. (Terminale Sciences Médico-Sociales)
8. Principe et applications de la spectrophotométrie. (Terminale scientifique et Terminale scientifique – Spécialité)
9. Constante d'acidité ; applications. (Terminale scientifique)
10. Indicateurs colorés acido-basiques : étude, choix pour un dosage acide-base. (Terminale scientifique)
11. Cinétique de réaction (catalyse exclue). (Terminale scientifique)
12. Catalyse et catalyseurs ; applications. (Terminale scientifique)
13. Estérification et hydrolyse des esters. (Terminale scientifique)
14. Saponification des esters. Les savons : préparation à partir des triglycérides, mode d'action. (Terminale scientifique)
15. L'aspirine : synthèse, dosage, formulations. (Terminale scientifique et Terminale scientifique – Spécialité)
16. Piles : mise en jeu de transformations chimiques spontanées. (Terminale scientifique)
17. Électrolyses et accumulateurs : mise en jeu de transformations chimiques forcées. (Terminale scientifique)
18. Étude qualitative et quantitative des espèces acido-basiques dans les liquides alimentaires. (Terminale scientifique – Spécialité)
19. Contrôle de qualité de l'eau. (Terminale scientifique – Spécialité)
20. Contrôle de qualité du vin. (Terminale scientifique – Spécialité)
21. Colorants : extraction, synthèse, identification. (Terminale scientifique – Spécialité)
22. Arômes et conservateurs : extraction, synthèse, dosage. (Terminale scientifique – Spécialité)
23. Dosages indirects. (Terminale scientifique et Terminale scientifique – Spécialité)
24. Étude expérimentale du caractère évolutif des propriétés physico-chimiques dans la classification périodique. (MPSI-PTSI)

25. Structure électronique et géométrie des molécules ; illustrations expérimentales des relations structure - propriétés. (MPSI-PTSI)
26. Cristaux métalliques. (MPSI-PTSI)
27. Enthalpie de réaction : mesure et applications. (MPSI-PTSI)
28. Illustrations expérimentales et applications des réactions de complexation. (MPSI-PTSI)
29. Principe et illustrations des dosages par précipitation. (MPSI-PTSI)
30. Principe et illustrations des dosages redox par potentiométrie. (MPSI-PTSI)
31. Cinétique homogène : étude expérimentale et mécanismes réactionnels. (MPSI-PTSI)
32. Illustrations expérimentales et applications des lois de déplacement des équilibres. (MP-PSI-PT)
33. Mélanges binaires : équilibres liquide-vapeur ; applications (liquides non miscibles exclus). (MP)
34. Lecture et utilisation des diagrammes d'Ellingham ; application à la pyrométallurgie. (MP-PSI)
35. Hydrométallurgie du zinc. (PSI)
36. Applications des diagrammes potentiel-pH (construction exclue). (PSI)
37. Applications des courbes intensité-potentiel. (PSI)
38. Corrosion humide du fer. Protection du fer par le zinc. (PSI)
39. Exemples de mécanismes en chimie organique : additions électrophiles sur la double liaison carbone - carbone. (PSI)
40. Conformations et configurations ; illustrations expérimentales (PSI)

MONTAGES 2006 (liste identique à MONTAGES 2005)

1. Dynamique newtonienne.
2. Tension superficielle.
3. Dynamique des fluides.
4. Thermométrie.
5. Transitions de phase.
6. Phénomènes de transport.
7. Phénomènes dissipatifs.
8. Formation des images en optique.
9. Interférences lumineuses ; conditions d'obtention.
10. Diffraction des ondes lumineuses.
11. Spectrométrie optique.
12. Milieux optiquement actifs : biréfringence et pouvoir rotatoire.
13. Production et analyse d'une lumière polarisée.
14. Emission et absorption dans le domaine optique.
15. Lasers.
16. Photorécepteurs.
17. Production et mesure de champs magnétiques.
18. Milieux magnétiques.
19. Métaux .
20. Matériaux semi-conducteurs.
21. Condensateurs ; effets capacitifs.
22. Induction, auto-induction.
23. Conversion de puissance électrique-électrique.
24. Conversion de puissance électro-mécanique.
25. Capteurs et transducteurs.
26. Mesure des tensions et des courants.
27. Amplification de signaux.
28. Télécommunication : mise en forme, transport et détection de l'information.
29. Acquisition, analyse et traitement des signaux.
30. Mesure des fréquences temporelles (domaine de l'optique exclu).
31. Mesure de longueurs.
32. Asservissement d'une grandeur physique ; applications.
33. Instabilités et phénomènes non-linéaires.
34. Ondes et impédances.
35. Ondes acoustiques.
36. Résonance.
37. Oscillateurs.
38. Couplage des oscillateurs.
39. Filtrage.
40. Constantes physiques fondamentales ; unités.