| | | |
|---|---|---|
| ministère Éducation nationale | Secrétariat Général<br><br>Direction générale des ressources humaines<br><br>Sous-direction du recrutement | **MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE** |

# Concours du second degré – Rapport de jury

## Session 2010

**AGREGATION**

**SCIENCES PHYSIQUES**

**OPTION PHYSIQUE**

Concours externe

Rapport de jury présenté par Claude FABRE
Professeur des Universités
Président du jury

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

# Sommaire


1. Composition du jury
2. Avant-propos
3. Informations statistiques et réglementation
4. Distributions des notes aux épreuves écrites et orales
5. Énoncé de la composition de physique
6. Rapport relatif à la composition de physique
7. Énoncé de la composition de chimie
8. Rapport relatif à la composition de chimie
9. Énoncé du problème de physique
10. Rapport relatif au problème de physique
11. Déroulement des épreuves orales
12. Énoncé des sujets des épreuves orales de la session 2010
13. Rapport sur la leçon de physique
14. Rapport sur la leçon de chimie
15. Rapport sur le montage de physique
16. Sujets des épreuves orales de la session 2010
17. Sujets des épreuves orales de la session 2011
18. Sujets des épreuves orales de la session 2012

# 1. Composition du jury

| | |
|---|---|
| ***FABRE Claude (M)*** | *Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie - Paris 6*<br>*Président du Jury* |
| ***DANIEL Jean-Yves*** | *Inspecteur Général de l'Éducation nationale*<br>*Vice président du Jury* |
| ***VIGNERON Michel*** | *Inspecteur Pédagogique Régional de l'Académie de Versailles*<br>*Vice-Président du Jury* |
| ***BOURGAULT Marie*** | *Inspecteur Pédagogique Régional de l'Académie de Lyon* |
| ***BOURSIER Corinne*** | *Maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie – Paris 6* |
| ***CAVAILLES Aristide*** | *Professeur au lycée Chaptal à Paris* |
| ***CHIREUX Véronique*** | *Professeur au lycée Joffre à Montpellier* |
| ***CHOPART Jean-Paul*** | *Professeur à l'Université de Reims* |
| ***DECOME Valérie*** | *Professeur au lycée Joffre à Montpellier* |
| ***DESBIOLLES Pierre*** | *Maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie - Paris 6* |
| ***FAYE Suzanne*** | *Professeur au lycée Chaptal à Paris* |
| ***GREFFET Jean-Jacques*** | *Professeur à l'Institut d'Optique à Palaiseau* |
| ***GUÉRILLOT Annie*** | *Professeur au Lycée Albert Schweitzer à Mulhouse* |
| ***GUITOU Marie*** | *Maître de conférences à l'Université de Marne la Vallée* |
| ***HARE Jean*** | *Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie - Paris 6* |
| ***HUMILIERE Delphine*** | *PRAG à l'Université Pierre et Marie Curie – Paris 6* |
| ***LABASTIE Pierre*** | *Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse* |
| ***LALANDE Julien*** | *Professeur au Lycée Chaptal à Paris* |
| ***LEBLANC Anne*** | *Professeur au Lycée Marcelin Berthelot à Saint Maur* |
| ***MICHEL Olivier*** | *Professeur à l'Université de Nice* |
| ***MONANGE Alain*** | *Professeur au Lycée Paul Cézanne à Aix-en-Provence* |
| ***POUX Christelle*** | *Professeur au Lycée Louis le Grand à Paris* |
| ***TORDJEMAN Philippe*** | *Professeur à l'Institut de Mécanique des Fluides à Toulouse* |
| ***VINCENT Marc*** | *Professeur au Lycée La Martinière-Monplaisir à Lyon* |

# 2. AVANT-PROPOS

Le nombre de postes ouverts au concours 2010 de l'agrégation externe de sciences physiques option physique était en diminution de 10% environ par rapport à celui de 2009. Le nombre de candidats ayant composé est aussi en diminution régulière, avec une tendance à l'accentuation cette année : nul doute que la « mastérisation »et les changements annoncés dans le mode de recrutement des enseignants entraîne chez les étudiants une incertitude ou une attente. 15% seulement des admis de cette année avaient obtenu au préalable un M2 ou équivalent. Le cru 2010 s'avère relativement inhomogène : il comprend une tête de classement d'un niveau exceptionnel, qui n'avait pas été observé depuis des années, et une fin de classement dont le niveau est en recul sensible par rapport aux années précédentes, comme l'atteste la baisse de la barre d'admission. Le jury a en particulier remarqué une baisse de l'aptitude expérimentale des candidats, lié à un manque de préparation à cette pratique pourtant essentielle dans l'enseignement de la physique. Notons aussi que la proportion des femmes admises se maintient (36% cette année, 38% en 2009)

Le but du concours d'agrégation est de recruter des enseignants de grande qualité et de haut niveau scientifique. Le jury cherche donc à déceler dans le candidats les qualités suivantes ::il doit avoir une excellente maîtrise du programme des classes dans lesquelles il est susceptible d'enseigner, dans le secondaire et dans les classes préparatoires aux grandes écoles, mais aussi une bonne connaissance des sciences physiques en général, pour pouvoir mettre en perspective son enseignement, être à même de faire face aux évolutions des programmes, et pour pouvoir répondre aux questions des élèves. Il doit avoir par-dessus tout la capacité de communiquer sa passion pour la physique et d'éveiller la curiosité des élèves. Il doit leur donner envie de se poser des questions, de comprendre les phénomènes naturels et le fonctionnement des appareils de haute technologie qu'ils utilisent tous les jours, comme une mémoire d'ordinateur, un GPS ... Il doit donc maîtriser les deux aspects indissociables de la physique: son côté expérimental, concret, technique, et son côté théorique, conceptuel, nécessitant l'utilisation d'outils mathématiques élaborés.

Les épreuves écrites permettent une première sélection sur les connaissances des candidats et leur capacité à les utiliser pour aborder et résoudre des questions nouvelles, en liaison avec des sujets tirés de la recherche récente. L'oral quant à lui doit permettre au candidat de faire la preuve des qualités que nous avons énoncées dans le paragraphe précédent. Chaque sujet de leçon (de physique ou de chimie) permet au candidat de présenter et d'expliquer des phénomènes (physiques ou chimiques), de présenter le cadre théorique dans lequel ils s'insèrent, de les illustrer par des expériences bien choisies ou des exemples concrets, et d'en montrer si c'est possible des applications. Le jury est évidemment sensible à la qualité de la construction de la leçon, à sa rigueur et sa clarté. Il apprécie l'enthousiasme et la force de conviction. L'épreuve de montage est l'occasion pour le candidat de démontrer son habileté expérimentale, sa rigueur dans la définition et la réalisation du protocole expérimental, sa capacité à exploiter les résultats de mesure et à évaluer leur fiabilité. Répétons le une fois encore : en leçon comme en montage, il n'existe pas de modèle attendu par le jury pour chacun des sujets proposés, et l'originalité est appréciée lorsqu'elle est maîtrisée. D'ailleurs les titres des sujets proposés évoluent progressivement de manière à laisser une plus grande liberté aux candidats dans leur choix de présentation.

Le Président du jury

# 3 INFORMATIONS STATISTIQUES

102 places ont été mises au concours.

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

| | **2010** | **2009** | **2008** | **2007** |
|---|---|---|---|---|
| Inscrits | 1439 | 1455 | 1591 | 1691 |
| Présents aux trois épreuves | 620 | 663 | 748 | 815 |
| **Admissibles** | **229** | **255** | **253** | **289** |
| Barre d'admissibilité | 49,8/120 | 50,2/120 | 53/120 | 51,8/120 |
| Moyenne générale du candidat classé premier | 19,56/20 | 16,54/20 | 18,35/20 | 17,76/20 |
| Moyenne générale du dernier candidat reçu | 9,33/20 | 9,85/20 | 10,1/20 | 9,99/20 |
| **ADMIS** | **102** | **112** | **112** | **135** |

**EPREUVES ECRITES**

| Nature de l'épreuve écrite | Moyenne des candidats ayant composé | Moyenne des candidats admissibles |
|---|---|---|
| Composition de physique | 7,41 | 12,07 |
| Composition de chimie | 8,17 | 12,18 |
| Problème de physique | 6,74 | 11,13 |

**EPREUVES ORALES**

| Nature de l'épreuve orale | Moyenne des candidats présents aux épreuves orales | Ecart-type |
|---|---|---|
| Leçon de physique | 8,70/20 | 4,33 |
| Leçon de chimie | 8,04/20 | 4,19 |
| Montage de physique | 7,51/20 | 3,90 |

***Répartition par date de naissance des candidats***

| **Année de naissance** | Nombre d'admissibles | Nombre d'admis |
|---|---|---|
| 1988 | 14 | 10 |
| 1987 | 57 | 34 |
| 1986 | 45 | 28 |
| 1985 | 20 | 10 |
| 1984 | 15 | 6 |
| 1983 | 5 | 4 |
| 1982 | 6 | 2 |
| 1981 | 4 | 0 |
| 1980 | 6 | 1 |
| 1979 | 9 | 2 |
| 1978 | 6 | 2 |
| 1977 | 6 | 0 |
| 1976 | 1 | 0 |
| 1975 | 7 | 2 |
| 1974 | 7 | 0 |
| 1973 | 4 | 0 |
| 1969 à 1972 | 9 | 0 |
| antérieure à 1969 | 8 | 1 |

***Répartition par profession***

| **Profession** | Nombre d'admissibles | Nombre d'admis |
|---|---|---|
| Etudiant | 98 | 57 |
| Elèves d'une ENS | 40 | 31 |
| Elève IUFM 1ère année | 6 | 1 |
| Certifiés et PLP stagiaires | 10 | 3 |
| Enseignant MEN | 63 | 9 |
| Autres ministères | 1 | 0 |
| Hors fonct publique/sans emploi | 9 | 1 |
| Autres | 2 | 0 |

***Répartition par sexe***

| | Nombre d'admissibles | Nombre d'admis |
|---|---|---|
| **Homme** | 156 | 65 |
| Femme | 73 | 37 |

# REGLEMENTATION DE LA SESSION 2010

**Programme :**

Le programme de la session 2010 est identique à celui de la session 2009.

**Epreuves :**

Les épreuves écrites comportent:

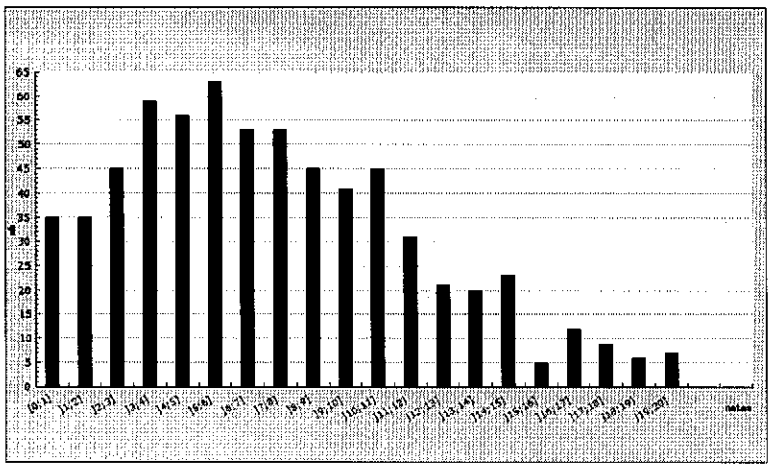
- Une composition de physique de durée 5 h (coefficient 2)
- Une composition de chimie de durée 5 h (coefficient 2)
- Un problème de physique de durée 6 h (coefficient 2)

Les épreuves orales comportent :

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

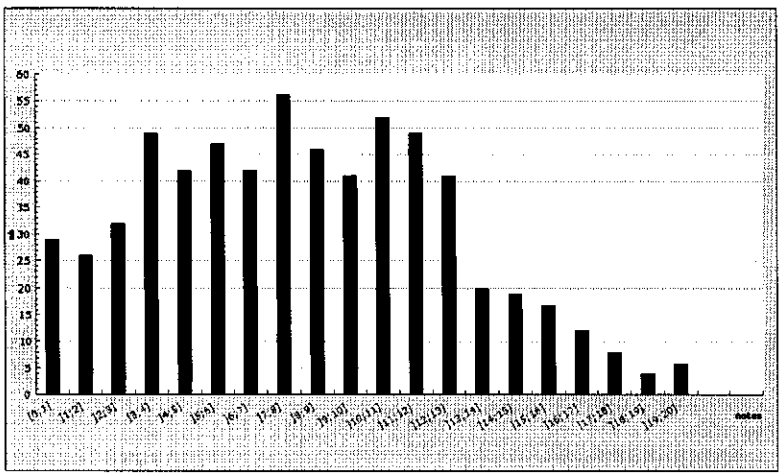
# 4-1 Distribution des notes pour l'ensemble des candidats aux épreuves écrites

## Composition de physique



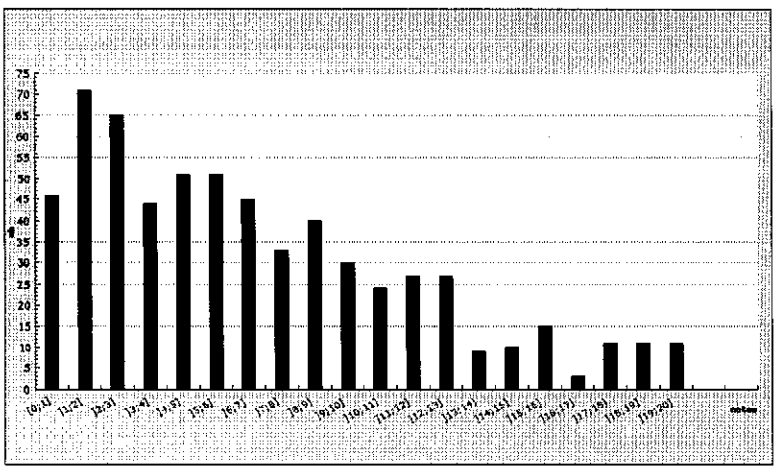
| | |
|---|---|
| **Moyenne :** | **7,39** |
| **Ecart-type :** | **4,48** |

## Composition de chimie



| | |
|---|---|
| **Moyenne :** | **8,17** |
| **Ecart-type :** | **4,42** |

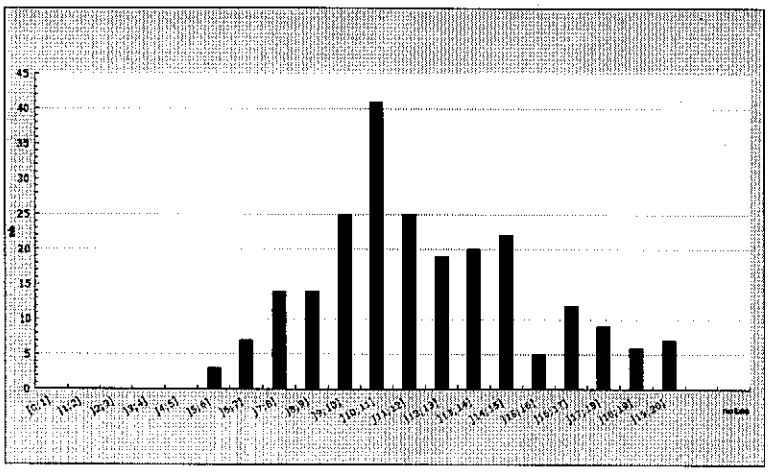
## Problème de physique



| | |
|---|---|
| **Moyenne :** | **6,74** |
| **Ecart-type :** | **4,94** |

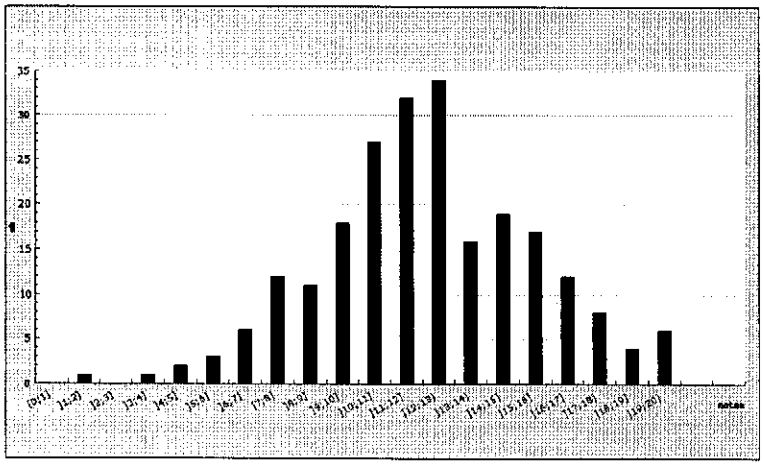
# 4-2 Distribution des notes pour les candidats admissibles aux épreuves écrites

### Composition de physique



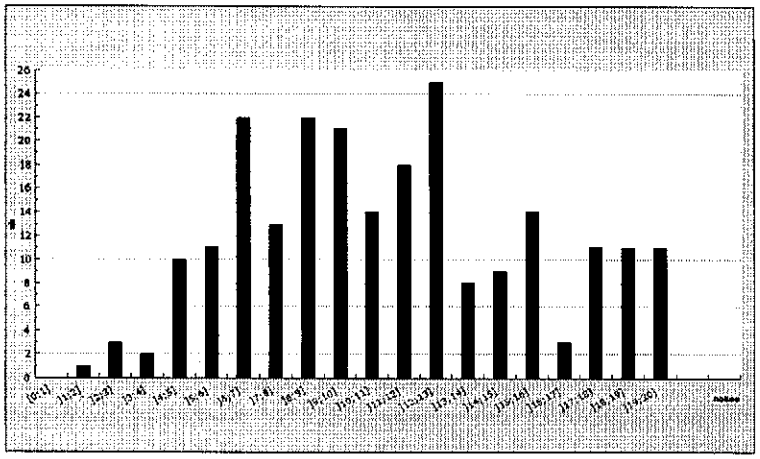
| | |
|---|---|
| **Moyenne :** | 12,07 |
| **Ecart-type :** | 3,24 |

### Composition de chimie



| | |
|---|---|
| **Moyenne :** | 12,18 |
| **Ecart-type :** | 3,33 |

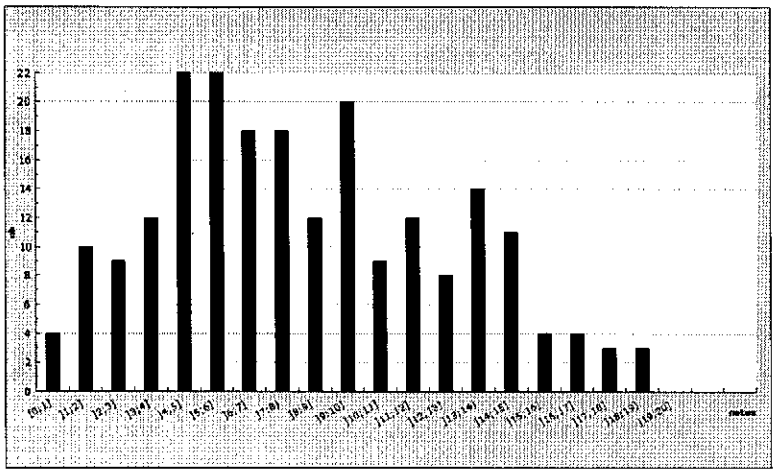
### Problème de physique



| | |
|---|---|
| **Moyenne :** | 11,13 |
| **Ecart-type :** | 4,42 |

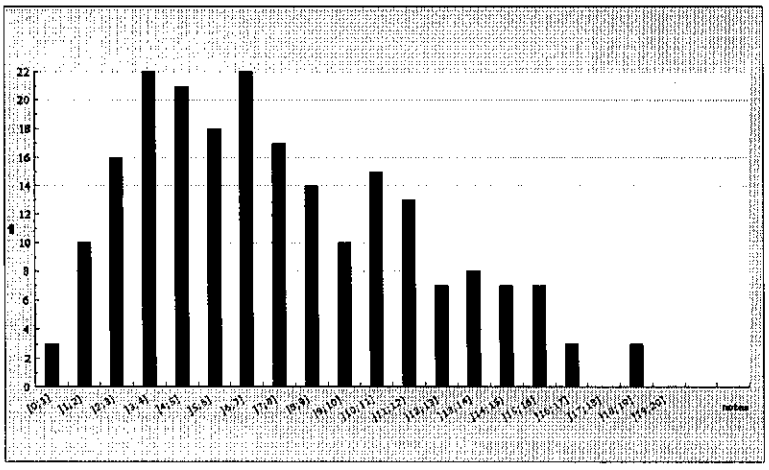
# 4-3 Distribution des notes aux épreuves orales

## Distribution des notes d'oral des candidats admissibles pour la leçon de physique



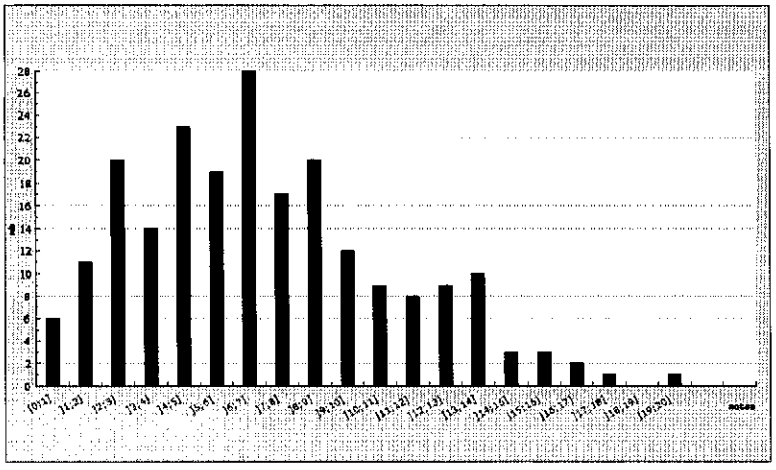
| | |
|---|---|
| **Moyenne :** | 8,70 |
| **Ecart-type :** | 4,33 |

## Distribution des notes d'oral des candidats admissibles pour la leçon de chimie



| | |
|---|---|
| **Moyenne :** | 8,04 |
| **Ecart-type :** | 4,19 |

## Distribution des notes d'oral des candidats admissibles pour le montage



| | |
|---|---|
| **Moyenne :** | 7,51 |
| **Ecart-type :** | 3,90 |

# 5 ENONCE DE LA COMPOSITION DE PHYSIQUE

L'ensemble de l'épreuve étudie, sur deux exemples, la stabilité des systèmes dynamiques. Les deux parties sont indépendantes.

Tout résultat fourni par l'énoncé pourra être utilisé pour la suite.

**Un document annexe comprenant trois pages est à rendre avec la copie.**

Les données numériques et le formulaire concernant les opérateurs relatifs à l'ensemble du problème sont rassemblés ci-dessous. D'autres données spécifiques sont fournies tout au long de l'énoncé.

Données numériques :

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

Masse molaire de l'air : $\mathcal{M}_a = 29$ g.mol$^{-1}$ ;

Accélération de la pesanteur : $g = 9,8$ m.s$^{-2}$.

Formulaire :

Dans les relations suivantes, $U$ et $\vec{a}$ représentent respectivement un champ scalaire et un champ vectoriel.

$\overrightarrow{rot}\ \overrightarrow{rot}\ \vec{a} = \overrightarrow{grad}\ div\ \vec{a} - \vec{\Delta}\vec{a}$ ;

$\overrightarrow{rot}\ U\vec{a} = U\overrightarrow{rot}\ \vec{a} + \overrightarrow{grad}\ U \wedge \vec{a}$ ;

$\overrightarrow{rot}\ \vec{a} \wedge \vec{b} = \vec{a}\, div\ \vec{b} - \vec{a} \cdot \overrightarrow{grad}\ \vec{b} - \vec{b}\, div\ \vec{a} + \vec{b} \cdot \overrightarrow{grad}\ \vec{a}$ ;

$\overrightarrow{rot}\ \overrightarrow{grad}\ U = \vec{0}$ ;

$div\ \overrightarrow{rot}\ \vec{a} = 0$.

# Première partie : La thermoconvection

Ce phénomène s'observe dans un fluide où une inhomogénéité de température engendre un mouvement de convection. L'étude de l'écoulement qui en résulte s'effectue en prenant en compte le couplage entre les variations spatiales de la température et le champ des vitesses au sein du fluide dans les lois de la mécanique des fluides.

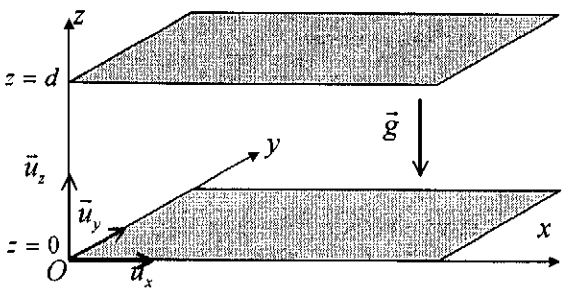
**1)** Citer deux personnages scientifiques ayant contribué de façon notable à l'élaboration des théories de la mécanique des fluides. Décrire sommairement leur principale contribution.

**Description - notations :**

L'espace est décrit à l'aide du repère orthonormé $O, \vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$ .

Un fluide, pouvant être a priori un gaz ou un liquide, occupe l'espace entre les deux plans horizontaux d'équation $z = 0$ et $z = d$, parfaitement conducteurs du point de vue

**Figure 1**



thermique et qui imposent les températures $T_0 + T_1$ en $z = 0$ et $T_0$ en $z = d$ (Figure 1).

Le champ de pesanteur, uniforme, est selon la verticale $\vec{g} = -g\vec{u}_z$. On adopte les notations suivantes :

- Constante des gaz parfaits : $\mathcal{R}$ ;
- Masse volumique du fluide : $\rho\ M,t$ ;
- Capacité thermique massique à pression constante : $c_p$ ;
- Capacité thermique massique à volume constant : $c_v$ ;
- Conductivité thermique du fluide : $K$ ;
- Température au sein du fluide : $T\ M,t$ ;
- Pression au sein du fluide : $P\ M,t$ .

Les grandeurs $c_p$, $c_v$ et $K$ sont supposées constantes. Les grandeurs intensives sont des champs scalaires définis en variables d'Euler $M,t$ où $M$ est un point de l'espace et $t$ l'instant considéré.

**2)** Rappeler la définition précise de $c_p$ et $c_v$. Quelle est leur unité dans le système international ?

Dans le cas d'un gaz parfait, établir, l'expression de Mayer reliant $c_p - c_v$ à $\mathcal{R}/\mathcal{M}$, où $\mathcal{M}$ désigne la masse molaire du gaz. En déduire les expressions de $c_p$ et $c_v$ pour un gaz parfait diatomique en fonction de $\mathcal{R}/\mathcal{M}$.

**3)** Soit $\vec{j}_{th}\ M,t$ le vecteur densité volumique de courant thermique. Enoncer la loi de Fourier reliant $\vec{j}_{th}\ M,t$ à la température $T\ M,t$ , puis donner les unités de $K$ et $j_{th}$ dans le système international. Cette loi est une loi « isotrope, au premier ordre ». Justifier ces appellations et expliquer quelles en sont les conséquences. Commenter le signe qui apparaît dans cette loi.

**4)** Classer par ordre croissant la conductivité thermique des matériaux « bons conducteurs thermiques » et celle des matériaux « bons isolants thermiques ». Proposer un ordre de grandeur de la conductivité thermique des métaux et de celle des gaz sous température ambiante de l'ordre de $20\,°C$. Donner un exemple d'un corps solide et bon isolant thermique.

## Fluide en l'absence de convection

On étudie dans un premier temps le profil de température au sein du fluide en l'absence de convection, c'est à dire lorsque le champ des vitesses est nul. Le champ de température $T\ M,t$ peut varier avec le temps. Les évolutions considérées sont quasistatiques.

*Le fluide est un gaz*

Le fluide est un gaz parfait de masse molaire $\mathcal{M}$.

**5)** Dans cet état d'équilibre mécanique, le champ de pression est relié à la masse volumique par la loi de la statique des fluides. Enoncer cette loi.

**6)** On raisonne sur un élément infiniment petit de fluide de taille mésoscopique situé au point $M$, dont le volume est noté $\mathcal{V}$. La variation de température au cours du temps engendre une variation de la pression $P$ et de la masse volumique $\rho$, donc du volume $\mathcal{V}$. Etablir la relation existant entre

$\frac{1}{\mathcal{V}}\frac{d\mathcal{V}}{dt}$, $\frac{1}{T}\frac{dT}{dt}$ et $\frac{1}{P}\frac{dP}{dt}$. En considérant $d$ comme échelle de longueur typique d'inhomogénéité spatiale, montrer qu'en ordre de grandeur $\frac{1}{\mathcal{V}}\frac{d\mathcal{V}}{dt}\left(1-\frac{\mathcal{M}gd}{\mathcal{R}T}\right)\approx\frac{1}{T}\frac{dT}{dt}$. On se placera par la suite dans le cas où $\mathcal{M}gd << \mathcal{R}T$, commenter ce choix.

**7)** Montrer que le premier principe de la thermodynamique appliqué à cet élément évoluant entre les instants $t$ et $t+dt$ conduit à l'égalité $c_v\frac{\partial T}{\partial t}\mathcal{V}=-\frac{1}{\rho}div\ \vec{j}_{th}\ \mathcal{V}-\frac{P}{\rho}\frac{d\mathcal{V}}{dt}$.

**8)** En utilisant les propriétés du gaz parfait et les hypothèses en ordre de grandeur, établir l'équation différentielle satisfaite par la température : $\rho c_p\frac{\partial T}{\partial t}=K\Delta T$ (équation 1 ). Définir la diffusivité du gaz notée $D$ et donner son unité dans le système international. On rappelle que $\Delta T$ désigne le Laplacien scalaire du champ $T\ M,t$ .

**9)** Soit $\tau_{th}$ le temps caractéristique de durée du régime transitoire. En ordre de grandeur, quelle relation existe-t-il entre $\tau_{th}$, $d$, $\rho$, $c_p$ et $K$.

Application numérique :

Calculer la diffusivité de l'air à $300$ K, sous une pression de $1$ bar, sachant que sa conductivité thermique vaut $K=0,027$ USI et en considérant l'air comme un gaz parfait diatomique.

Calculer $\tau_{th}$ pour $d=1$ cm.

*Le fluide est un liquide.*

Le fluide est un liquide incompressible, pour lequel on confond énergie interne et enthalpie, qui ne dépendent que de la température.

**10)** Que peut-on dire alors de $c_p$ et $c_v$ ? Montrer par une démarche analogue à celle utilisée pour les gaz que la température satisfait aussi à l'équation 1 .

**11)** On désigne toujours par $\tau_{th}$ le temps caractéristique de durée du régime transitoire.

Application numérique :

Pour une huile silicone, $K=0,1$ USI, $c_p\approx 2.10^3$ USI, $\rho\approx 10^3$ kg.m$^{-3}$ . Calculer $\tau_{th}$ pour $d=1$ cm.

*Profil de température en régime permanent*

**12)** Au bout d'une durée de l'ordre de $\tau_{th}$, le régime permanent est atteint (que ce soit dans le cas du gaz ou du liquide) et le profil de température devient indépendant du temps. Etablir l'expression de $T_p\ x,y,z$ , température en régime permanent, compatible avec les conditions limites imposées par les plans $z=0$ et $z=d$. Tracer l'allure du profil de température $T_1>0$.

## Etude de la convection

Pour étudier les processus mécaniques au sein du fluide, on adopte le modèle du fluide Newtonien et on désigne par $\eta$ sa viscosité dynamique et $\mu$ sa viscosité cinématique. Le champ des vitesses Eulérien est noté $\vec{v}\ M,t$ et la dérivée particulaire du champ scalaire $f\ M,t$ s'écrit $\frac{Df}{Dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \overrightarrow{grad}\ f$.

*Influence de la température*

Lorsque la température varie, au voisinage de $T_0$, la masse volumique et la pression varient. Soient $\alpha$ le coefficient de dilatation isobare et $\chi$ le coefficient de compressibilité isotherme du fluide.

**13)** **a-** Définir $\alpha$ et $\chi$ à l'état $T_0, P_0$, donner leur unité. Au voisinage du point $T_0, P_0$, la masse volumique s'écrit, au premier ordre, $\rho\ T,P\ = \rho_0\ 1 - \alpha\ T - T_0\ + \chi\ P - P_0$. Dans le cas d'un gaz parfait, calculer $\alpha$ et $\chi$.

**b-** En l'absence de convection alors que le profil de température est $T_p\ M$, comparer dans le cas d'un gaz parfait, la variation relative locale de $\rho$ due à la température notée $\varepsilon_r^T$ et celle due à la pression notée $\varepsilon_r^P$, et montrer que $\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = \varepsilon_r^T + \varepsilon_r^P$ où, en ordre de grandeur, $\left|\frac{\varepsilon_r^P}{\varepsilon_r^T}\right| \approx \frac{T_0}{P_0}\frac{\rho_0 g d}{|T_1|}$.

Application numérique :

$T_1 = 1$ K et $d = 1$ cm. Calculer pour l'air $\left|\frac{\varepsilon_r^P}{\varepsilon_r^T}\right|$.

**c-** Dans les mêmes circonstances qu'au 13-b), montrer que pour un liquide l'ordre de grandeur est $\left|\frac{\varepsilon_r^P}{\varepsilon_r^T}\right| \approx \frac{\chi}{\alpha}\frac{\rho_0 g d}{|T_1|}$.

Application numérique :

Pour l'eau, avec $T_1 = 1$ K et $d = 1$ cm, $\alpha \approx 3.10^{-4}$ USI, $\chi \approx 4,5.10^{-10}$ USI. Calculer $\left|\frac{\varepsilon_r^P}{\varepsilon_r^T}\right|$.

Dans toute la suite on négligera l'influence de la pression sur la masse volumique et on adoptera la relation : $\rho = \rho_0\ 1 - \alpha\ T - T_0$. Justifier cette approximation que le fluide soit un liquide ou un gaz.

**14)** **a-** Quelle relation existe-t-il entre $\eta$, $\mu$ et $\rho$ ?

**b-** Quelles sont les unités de $\eta$ et $\mu$ dans le système international ?

**c-** Comparer ces grandeurs dans le cas d'un liquide et d'un gaz.

**d-** Comment varie $\eta$ avec la température dans le cas d'un liquide ou d'un gaz ?

**e-** Proposer une méthode de mesure de $\eta$ (envisager au choix, le cas d'un liquide ou d'un gaz).

*Approche qualitative du démarrage de la convection*

Dans toute la suite de cette partie, le fluide est un liquide.

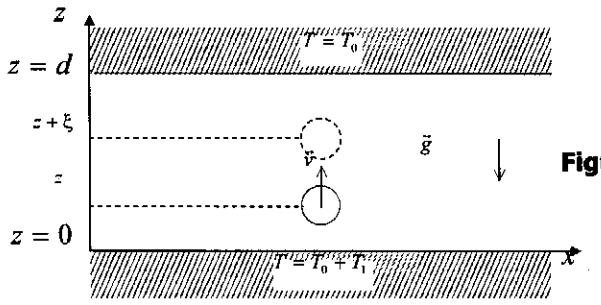



**Figure 2**

**L'étude se place dans le cas où $T_1 > 0$.**

Considérons une particule sphérique de rayon $r$, de taille mésoscopique, située initialement à l'altitude $z$ au repos et en équilibre thermique avec son environnement, qui suite à une perturbation locale, acquiert une vitesse verticale $\vec{v}$ et se retrouve à l'altitude $z+\xi$ (Figure 2) où $\xi << d$. La différence de température des plans $z=0$ et $z=d$ engendre un profil de température non homogène. La masse volumique du fluide présente alors une variation régie par la relation $\rho = \rho_0 \; 1-\alpha \; T-T_0$ .

Soit $\theta$ la diminution de température entre $z$ et $z+\xi$ du fluide environnant la particule.

**15)** On considère pour cette approche que le temps de relaxation mécanique de la particule est faible devant son temps de relaxation thermique $\tau_{th}$. Justifier que ce dernier temps soit de la forme $\tau_{th} = A\dfrac{r^2}{D}$, où $A$ est une constante géométrique sans dimension et $D$ la diffusivité thermique. Que peut-on dire de la température de la particule à l'altitude $z+\xi$ si cette altitude est atteinte au bout d'un temps $\tau$ faible devant $\tau_{th}$ ?

On supposera pour simplifier que la conclusion précédente reste encore valable dans le cas limite $\tau = \tau_{th}$. On se place donc pour la suite dans le cas limite où $\tau = \tau_{th}$.

**16)** Les hypothèses précédentes permettent de considérer que l'ascension de $z$ à $z+\xi$ s'effectue à la vitesse pratiquement constante $v$. Quelle est la relation entre $v$, $\xi$ et $\tau_{th}$ ?

Exprimer l'ordre de grandeur de la diminution de température $\theta$ du fluide environnant la particule entre $z$ et $z+\xi$ en fonction de $T_1$, $d$ et $\xi$.

**17)** Enumérer sans les expliciter les forces que subit la particule en $z+\xi$. Expliquer qualitativement pourquoi le profil de température favorise l'ascension de la particule.

**18)** Pour établir un ordre de grandeur de $T_1$ à partir duquel la convection s'installe, il faut comparer les contributions du mécanisme de poussée selon la verticale ascendante et de celui de freinage lié aux forces de viscosité.

Justifier simplement que l'ordre de grandeur de la force volumique due à la viscosité est $\eta\dfrac{v}{d^2}$ puis que celui de la force volumique de poussée verticale est $\alpha g \rho_0 \theta$.

**19)** On pose le facteur d'échelle $\varepsilon$ tel que $r = \varepsilon d$ et on définit le nombre adimensionnel de Rayleigh $R_a = \dfrac{\alpha T_1 d^3 g}{D\mu}$. Par un raisonnement qualitatif, montrer qu'une convection stable ne s'établit que si le nombre de Rayleigh atteint une certaine valeur critique à expliciter.

Application numérique :

En prenant $\varepsilon \approx 0{,}1$ et $A \approx 0{,}05$, évaluer l'ordre de grandeur du nombre de Rayleigh critique $R_a^c$.

L'étude expérimentale montre que $R_a^c$ est pratiquement indépendant de la taille du dispositif et du fluide Newtonien utilisé et vaut $R_a^c \approx 1{,}7.10^3$.

Ainsi, lorsqu'on chauffe par le bas une couche horizontale de fluide en équilibre, on observe au delà d'une certaine différence de température entre le bas et le haut, un phénomène d'instabilité qui se manifeste par la naissance d'un mouvement de convection du fluide. L'observation par Bénard de cellules de convection apparaissant dans des minces couches liquides chauffées par le bas a été étudiée par Rayleigh qui a proposé une première modélisation.

**20)** A l'aide des résultats précédents, quelle est l'influence de l'épaisseur de la couche de fluide $d$ sur la différence de température à imposer pour que la convection s'installe.

*Mise en équation du problème*

On effectue maintenant l'étude du démarrage de la convection dans le cadre de l'approximation de Boussinesq selon laquelle :

- L'influence de la variation de température au voisinage de $T_0$ se manifeste sur la masse volumique par la relation $\rho = \rho_0 \; 1 - \alpha \; T - T_0$ et la variation de masse volumique n'est prise en compte dans l'équation mécanique qu'au niveau de l'action de pesanteur.
- L'influence de la pression sur le volume du fluide est négligée et on considère le fluide incompressible d'un point de vue mécanique.
- Dans le bilan d'énergie appliqué à un élément mésoscopique de fluide, on néglige les effets de viscosité.
- On négligera enfin l'influence de la température sur la viscosité $\eta$ et la diffusivité $D$ du fluide.

**21)** Ecrire l'équation locale d'incompressibilité faisant intervenir le champ des vitesses.

Dans le cadre des hypothèses précédentes, l'équation de Navier-Stokes s'écrit :

$$\rho_0 \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \overrightarrow{grad} \; \vec{v} \right) = \rho_0 \; 1 - \alpha \; T - T_0 \quad \vec{g} - \overrightarrow{grad} \; P \; + \eta \vec{\Delta} \vec{v}$$

Que traduit cette équation ? Donner la signification de chacun des termes de cette équation.

**22)** Justifier simplement que le bilan d'énergie appliqué à un élément mésoscopique de fluide conduit à l'équation $\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \overrightarrow{grad}\ T = D\Delta T$.

*Equations linéarisées*

**23)** On désigne par $T_{eq}\ M$ , $P_{eq}\ M$ la solution du système d'équations précédent lorsque $\vec{v} = \vec{0}$ et que le régime est permanent. On pose $\beta = -\frac{dT_{eq}}{dz}$, exprimer $\beta$ en fonction des données du problème.

**24)** Au démarrage de la convection, on considère que les grandeurs sont faiblement perturbées par rapport au régime permanent sans convection. On pose ainsi :

$$T\ M,t\ = T_{eq}\ M\ + \theta\ M,t \quad \text{et} \quad P\ M,t\ = P_{eq}\ M\ + p\ M,t$$

où $\theta\ M,t$ , $p\ M,t$ et $\vec{v}\ M,t$ , ainsi que leurs dérivées spatiales et temporelles, sont des perturbations du premier ordre.

**La notation $\theta$ est ici indépendante de celle introduite dans les questions 15 à 20.**

En ne conservant que les termes d'ordre égal à $1$ au plus, montrer que l'équation de Navier-Stokes et l'équation de conservation de l'énergie s'écrivent :

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\alpha\theta\vec{g} - \frac{1}{\rho_0}\overrightarrow{grad}\ p\ + \mu\vec{\Delta}\vec{v} \text{ (équation } 2 \text{ )}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - \beta v_z = D\Delta\theta \text{ (équation } 3 \text{ ),}$$

où $v_z = \vec{v} \cdot \vec{u}_z$. Quel est le terme responsable de la thermoconvection ?

*Equations réduites du problème*

Pour chaque grandeur, on utilise une échelle typique correspondante afin de définir les variables réduites.

Soient $\tau$, $d$, $P_1$, $T_1$ et $V_1$ les paramètres caractéristiques du problème permettant de définir le temps réduit $t^* = t/\tau$, les coordonnées spatiales réduites $x^* = x/d$, $y^* = y/d$ et $z^* = z/d$, la pression réduite $p^* = p/P_1$, la température réduite $\theta^* = \theta/T_1$ et la vitesse réduite $v^* = v/V_1$.

**25)** On prendra :

**a-** pour temps caractéristique $\tau$, l'échelle de temps du processus de diffusion thermique. Exprimer $\tau$ en fonction des données du problème.

**b-** pour vitesse caractéristique $V_1$, la vitesse de convection associée à l'échelle spatiale $d$ et à l'échelle de temps $\tau$. Donner la relation entre $V_1$, $d$ et $\tau$.

**c-** pour pression caractéristique, $P_1 = \rho_0 V_1^2$. Que représente $P_1$ ?

**d-** pour température caractéristique $T_1$, l'écart de température entre les plans $z = 0$ et $z = d$. Rappeler la relation entre $T_1$, $\beta$ et $d$.

**26)** Par ailleurs, l'évolution du fluide fait intervenir deux processus de diffusion, l'un thermique de temps caractéristique $\tau$, l'autre mécanique dû à la diffusion microscopique de quantité de mouvement, de temps caractéristique $\tau'$. Soit le nombre adimensionnel de Prandtl égal à $P_r = \tau/\tau'$. Montrer qu'il s'écrit aussi $P_r = \mu/D$. Déterminer, suivant l'ordre de grandeur du nombre de Prandtl, quel est celui des deux processus de diffusion qui est prépondérant.

Proposer un ordre de grandeur de ce nombre pour les gaz. Peut-on faire de même dans le cas des liquides ?

**27)** Définir le nombre de Reynolds associé à l'écoulement. Quels sont les processus comparés par l'ordre de grandeur de ce nombre ? Quel est, dans le cadre de l'étude du démarrage de la convection, le processus dominant ? La forme de l'équation de Navier-Stokes adoptée prend-elle en compte la conclusion précédente ?

**28)** Effectuer les changements de variables permettant de ne faire intervenir que les variables réduites dans les équations 2 et 3 . Mettre alors les équations linéarisées et réduites du problème sous la forme :

$$\frac{\partial \vec{v}^*}{\partial t^*} = -\overrightarrow{grad}\ p^* + \gamma P_r \theta^* \vec{u}_z + P_r \vec{\Delta}\vec{v}^* \text{ (équation 4 )}$$

$$\frac{\partial \theta^*}{\partial t^*} - v_z^* = \Delta\theta^* \text{ (équation 5 )}$$

où les opérateurs sont calculés avec les variables réduites comme, par exemple, $\overrightarrow{grad}\ p^* = \frac{\partial p^*}{\partial x^*}\vec{u}_x + \frac{\partial p^*}{\partial y^*}\vec{u}_y + \frac{\partial p^*}{\partial z^*}\vec{u}_z$ et où $\gamma$ est une constante à exprimer en fonction du nombre de Rayleigh $R_a$.

**29)** A l'aide de l'équation 4 , déterminer les processus comparés par l'ordre de grandeur du nombre de Rayleigh. Justifier alors que le démarrage de la convection nécessite un nombre de Rayleigh minimal.

*Résolution*

Tous les opérateurs, spatiaux et temporels, sont calculés avec les coordonnées réduites. Tous les nouveaux paramètres définis dans cette partie sont, même s'ils ne sont pas munis de l'annotation « * », des grandeurs réduites et donc adimensionnelles. Soit $\vec{\Omega} = \overrightarrow{rot}\ \vec{v}^*$ le vecteur tourbillon.

**30)** En utilisant le système d'équations 4 et 5 ainsi que l'équation d'incompressibilité écrite sous forme réduite, montrer que $\vec{\Omega}$ est solution de :

$$\frac{\partial \vec{\Omega}}{\partial t^*} = R_a P_r \overrightarrow{grad}\ \theta^* \wedge \vec{u}_z + P_r \vec{\Delta}\vec{\Omega} \text{ (équation 6 )}$$

En appliquant le rotationnel aux deux membres de l'équation 6 , établir l'équation reliant $\theta^*$ et $\vec{v}^*$ :

$$\frac{\partial \vec{\Delta}\vec{v}^*}{\partial t^*} = R_a P_r \left( \Delta\theta^* \vec{u}_z - \overrightarrow{grad}\left( \frac{\partial \theta^*}{\partial z^*} \right) \right) + P_r \vec{\Delta}\ \vec{\Delta}\vec{v}^* \text{ (équation 7 )}$$

**31)** On étudie maintenant la composante verticale de la vitesse $v_z^*$ qui intervient déjà dans l'équation 5 . Etablir à partir de l'équation 7 , la deuxième équation satisfaite par $\theta^*$ et $v_z^*$ que l'on nommera équation 8 .

*Recherche des modes propres*

On cherche la solution de $v_z^*$ et $\theta^*$ sous forme de combinaison linéaire de modes propres qui s'écrivent :

$$\begin{cases} v_z^p \ x^*, y^*, z^*, t^* \ = \Psi \ z^* \ f \ x^*, y^* \ \exp \ \sigma t^* \\ \theta^p \ x^*, y^*, z^*, t^* \ = \Theta \ z^* \ f \ x^*, y^* \ \exp \ \sigma t^* \end{cases}$$

où $f$ est solution de l'équation $\Delta f + a^2 f = 0$, la constante $a$ étant à déterminer et $\sigma$ étant un nombre complexe.

**32)** Que représentent les parties réelle et imaginaire de $\sigma$ ? A quelle valeur de $\sigma$ correspond le régime permanent ? Soit $\sigma'$ la partie réelle de $\sigma$. Que se passe-t-il lorsque $\sigma' > 0$ et $\sigma' < 0$ ?

**33)** On étudie le régime permanent. Ecrire les équations 5 et 8 en régime permanent.

**34)** Pour résoudre ce système différentiel, on cherche les solutions propres sous la forme :

$$v_z^q \ x^*, y^*, z^* \ = \Psi_0 f \ x^*, y^* \ \exp \ qz^*$$
$$\theta^q \ x^*, y^*, z^* \ = \Theta_0 f \ x^*, y^* \ \exp \ qz^*$$

où $\Psi_0$ et $\Theta_0$ sont des constantes et $q$ un nombre complexe à déterminer afin que les solutions soient compatibles avec le système. Montrer que ce système impose :

$$\begin{cases} -a^2 R_a \ \Theta_0 + \ q^4 - 2a^2 q^2 + a^4 \ \Psi_0 = 0 \\ q^2 - a^2 \ \Theta_0 + \Psi_0 = 0 \end{cases}$$

En déduire que les solutions propres non nulles sont compatibles avec le système des deux équations 5 et 8 à la condition que $q$ , $a$ et $R_a$ soient solutions d'une équation 9 à déterminer.

Les valeurs de $q$ , $a$ et $R_a$, vérifiant l'équation 9 doivent, de plus, être telles que la solution formée d'une combinaison linéaire des modes propres, satisfait les conditions aux limites.

**35)** On suppose que les plans isothermes en $z^* = 0$ et $z^* = 1$ sont des surfaces rigides. Ecrire des conditions limites satisfaites par $v_z^*$ et $\theta^*$. Montrer que la propriété d'incompressibilité du fluide permet d'obtenir la condition limite $\frac{\partial v_z^*}{\partial z^*} \ z^* = {}^1_0 \ = 0$.

L'équation 9 fournit six expressions possibles de $q$ en fonction de $R_a$ et $a$ <u>que l'on ne cherchera pas à expliciter</u>. Les conditions aux limites imposées à la solution déduite des modes propres servent à déterminer les valeurs de $a$ , $R_a$ et $q$ possibles pour un régime permanent.

**36)** La résolution numérique des conditions précédentes permet d'obtenir le nombre de Rayleigh minimal (nommé nombre de Rayleigh critique) $R_a^c \approx 1707,7$ et la valeur de $a$ correspondante

$a_c \approx 3{,}1$ associés à un mouvement de convection permanent. Il apparaît alors une seule couche de rouleaux de convection d'axes parallèles à la grande dimension horizontale.

Application numérique :

Pour une huile silicone, $\mu = 10^{-4}$ USI ; $D = 10^{-7}$ USI, $d = 1$ cm, $\alpha = 10^{-3}$ K$^{-1}$.

Calculer $T_1^c$, l'écart de température minimal engendrant le démarrage de la convection permanente.

## Analyse des résultats

On se place désormais dans le cas bidimensionnel où le fluide présente une longueur selon $O,\vec{u}_y$, infiniment grande devant celle selon $O,\vec{u}_x$. Un logiciel de simulation permet alors de tracer dans le plan $0, x^*, z^*$, les lignes de courant et les isothermes pour le nombre de Rayleigh critique $R_a^c$. Ces courbes, tracées dans une échelle arbitraire pour $x^*$, sont représentées en Figure 3.

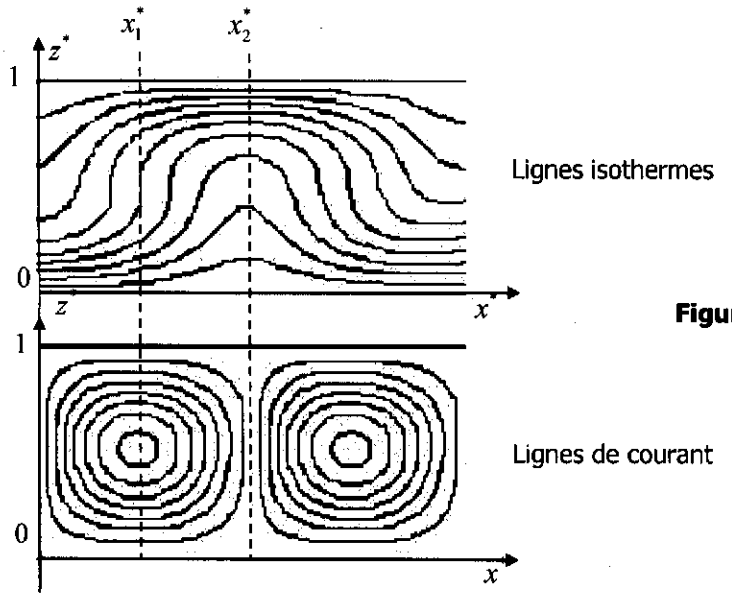



**Figure 3**

L'écart de température entre deux isothermes consécutives est constant et les abscisses des deux courbes de la Figure 3 sont identiques et verticalement alignées.

*Détermination du sens de rotation du fluide dans les deux rouleaux représentés*

**37)** Donner l'écart de température entre deux isothermes consécutives en échelle réduite. Que vaut $v_z^*$ dans le plan $x^* = x_1^*$ ? Représenter sur le même graphe les trois courbes des variations de $\dfrac{T - T_0}{T_1}$ en fonction de $z^*$ pour $x^* = 0$, $x^* = x_1^*$ et $x^* = x_2^*$. En déduire le sens de rotation du fluide dans le rouleau centré en $x^* = x_1^*$ puis dans celui centré sur $x^* = 3x_1^*$.

**38)** La courbe des variations du nombre de Rayleigh $R_a$ en fonction de $1/a$ pour observer une convection en régime permanent est représentée en Figure 4.

**a-** Quelle particularité de la Figure 3 est liée au paramètre $1/a$ ?

**b-** En analysant la Figure 4, représenter, en prenant pour référence l'échelle arbitraire de la Figure 3 associée au nombre de Rayleigh critique $R_a^c$, les deux allures possibles des lignes de courant de convection permanente lorsque $R_a$ augmente à partir de $R_a^c$.

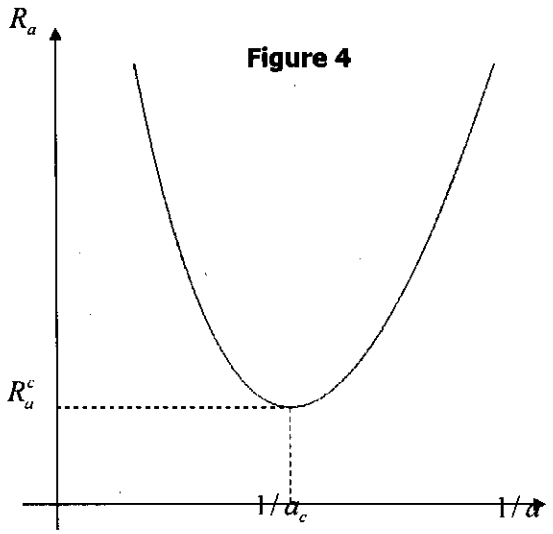



**Figure 4**

**c-** Comment se comporte le système pour les points du plan de la Figure 4 n'appartenant pas à la courbe représentée ?

**d-** Attribuer à chacun des domaines séparés par la courbe, le signe de la constante $\sigma'$.

**39)** Peut-on étudier le cas où $\sigma' > 0$ à l'aide des équations 2 et 3 ? Quel phénomène doit-on prendre en compte pour cette étude ? On argumentera la réponse.

# Deuxième partie : Etude d'une bifurcation en mécanique

## Description et notations

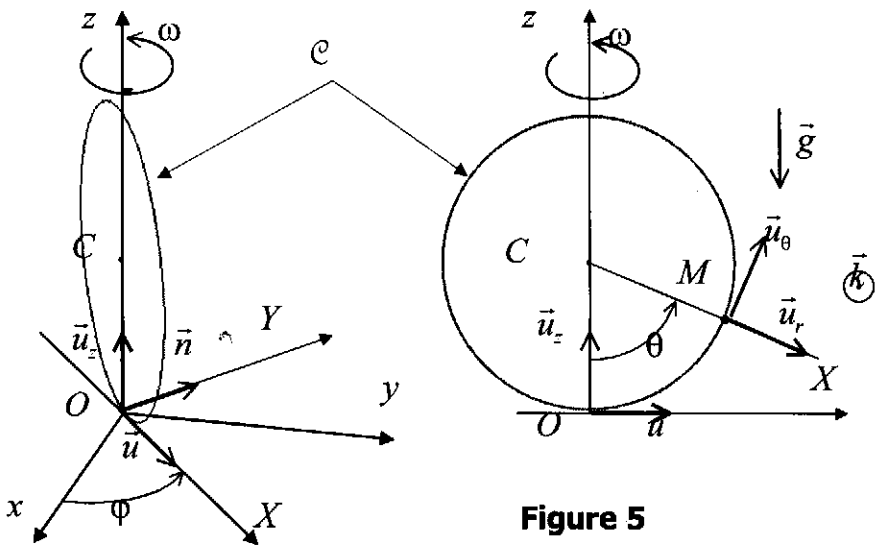



**Figure 5**

Toutes les notations de cette partie sont indépendantes de celles de la partie précédente.

Au référentiel terrestre, on associe le repère d'espace $O, \vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$ de coordonnées cartésiennes, où $\vec{u}_z$ est dirigé selon la verticale ascendante.

Un mobile, assimilé à un point matériel $M$ de masse $m$, est astreint à se déplacer sur un support solide, circulaire, de centre $C$, de rayon $a$, nommé $\mathcal{C}$. L'axe de symétrie de $\mathcal{C}$, passant par les deux points $O$ et $C$, est immobile et un dispositif moteur, non représenté et non étudié, impose à $\mathcal{C}$, par rapport au référentiel terrestre, un mouvement de rotation uniforme autour de l'axe fixe $O, \vec{u}_z$ à la vitesse angulaire $\omega$.

La position du plan du support circulaire $\mathcal{C}$, représenté sur la figure de droite, coïncide avec le plan $O, \vec{u}, \vec{u}_z$ (Figure 5). Elle est repérée par l'angle $\varphi = \omega t$.

Pour paramétrer la position du point $M$ sur $\mathcal{C}$, on utilise le repère de coordonnées cylindriques $C, \vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{k}$, où $\theta$ est orienté par $\vec{k}$ et représente l'angle $\overrightarrow{CO}, \overrightarrow{CM}$ (Figure 5).

En outre, le champ de pesanteur uniforme vaut $\vec{g} = -g\vec{u}_z$ et <u>pour les applications numériques uniquement</u>, on prendra $a = 1$ m.

**40)** Toute l'étude qui suit est menée dans le cadre de la mécanique de Newtonienne. Quel a été l'apport d'Isaac Newton au domaine de la mécanique ?

**41)** Dans tout le problème, le référentiel terrestre est considéré comme galiléen.

**a-** Définir la notion de référentiel galiléen.

**b-** Citer une expérience mettant en défaut le caractère galiléen du référentiel terrestre.

**42)** Le référentiel lié à $\mathcal{C}$ est nommé $\mathcal{R}_{\mathcal{C}}$. Donner le vecteur rotation $\vec{\omega}$ de $\mathcal{R}_{\mathcal{C}}$ par rapport au référentiel terrestre. Le référentiel $\mathcal{R}_{\mathcal{C}}$ est-il galiléen ?

**Dans toute la suite du problème, l'étude du mouvement du point matériel $M$ est menée dans le référentiel $\mathcal{R}_{\mathcal{C}}$.**

**43)** La liaison entre le point matériel et le support $\mathcal{C}$ est bilatérale (expliquer ce terme) et idéale (sans frottement). Soit $\vec{R} = R_r\vec{u}_r + R_\theta\vec{u}_\theta + R_k\vec{k}$, les composantes de la résultante de l'action de liaison exercée par le support sur $M$. Quelle(s) conclusion(s) peut-on déduire de la nature de la liaison sur les composantes de $\vec{R}$ ?

## Equation du mouvement

**44)** **a-** De façon générale, énoncer le principe fondamental de la dynamique en référentiel non galiléen, et définir chaque terme qui y apparaît (on s'abstiendra de détailler la forme mathématique de chacun des termes).

**b-** Définir le point coïncident puis, par une phrase, définir l'accélération d'entraînement.

**c-** Donner l'expression générale de l'accélération de Coriolis.

**45)** Appliquer à $M$ le principe fondamental de la dynamique dans le référentiel $\mathcal{R}_{\mathcal{C}}$. En déduire l'équation différentielle satisfaite par $\theta$ que l'on mettra sous la forme :

$$\ddot{\theta} = -\omega_0^2 \sin\theta \quad 1 - \alpha\cos\theta \qquad \text{(équation } 10 \text{)}$$

On posera $\omega_0^2 = \dfrac{g}{a}$ et $\alpha = \dfrac{\omega^2}{\omega_0^2}$. Que représente $\omega_0$ ?

**46)** A l'aide des équations déduites du principe fondamental de la dynamique, expliquer qualitativement pourquoi il est nécessaire, lorsque le point $M$ est en mouvement, de prévoir un système de régulation de vitesse agissant sur le moteur qui entraîne le support circulaire $\mathcal{C}$ afin que celui-ci tourne à la vitesse constante $\omega$.

**47)** A l'instant $t = 0$, on désigne par $\theta_0$ la position angulaire et $\dot{\theta}_0$ la vitesse angulaire du point $M$. Après l'avoir énoncé, appliquer le théorème de l'énergie cinétique à $M$, dans le référentiel $\mathcal{R}_{\mathcal{C}}$ et établir l'intégrale première du mouvement (équation $11$ ).

Le système est-il conservatif ? Cette équation est-elle indépendante de l'équation $10$ ? Commenter.

## Etude des positions d'équilibre et mouvement autour de ces positions

**48)** Enoncer la condition d'équilibre du point $M$ dans le référentiel $\Re_e$.

Déterminer l'ensemble des valeurs $\theta_e$ de $\theta$ des positions angulaires associées aux états d'équilibre.

On distinguera deux cas selon les valeurs du paramètre $\alpha$ et on fera apparaître une valeur critique $\alpha_c$ de $\alpha$ frontière entre ces deux cas.

**49)** **a-** Déterminer l'énergie potentielle $E_p\ \theta$ du point en prenant pour convention $E_p\ \theta = 0\ = 0$.

**b-** Représenter l'allure de ses variations en fonction de $\theta$ pour les trois cas $\alpha < \alpha_c$, $\alpha = \alpha_c$ et $\alpha > \alpha_c$.

**c-** En déduire la stabilité des états d'équilibre selon les valeurs de $\alpha$.

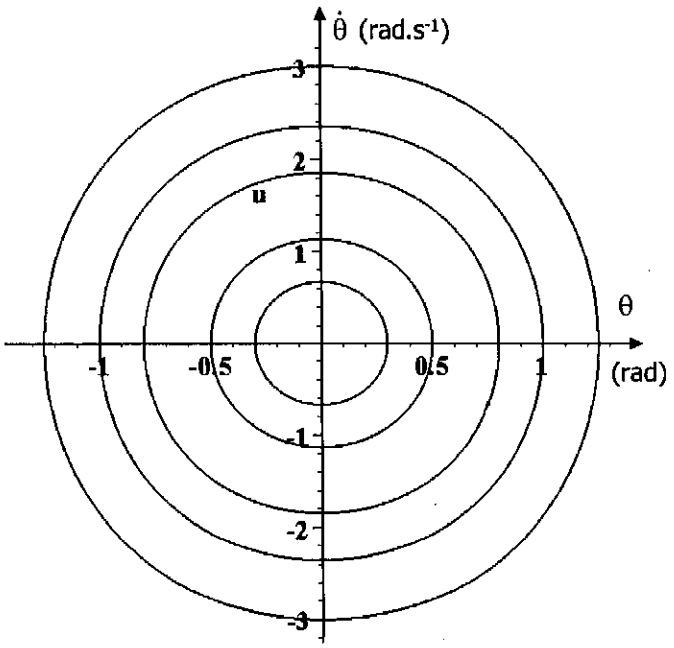
**50)** Tracer l'allure du diagramme de bifurcation, variations des valeurs de $\theta_e$ en fonction de $\alpha$, uniquement pour les positions d'équilibre stables.

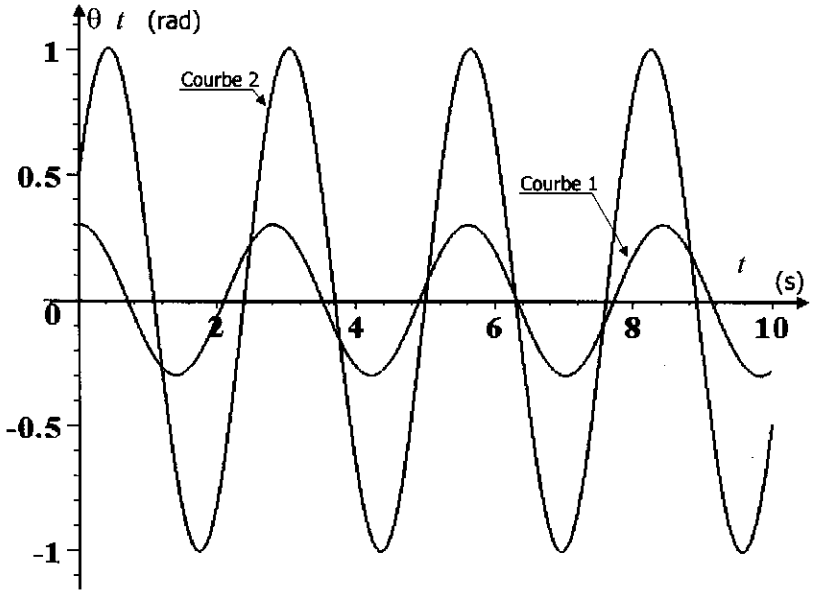
Le diagramme précédent fait apparaître une bifurcation fourche. Le point de ce diagramme tel que $\alpha = \alpha_c$ se nomme le point critique.

## Etude de cas

*Premier cas*

**Figure 6**






La Figure 6 se compose d'une part d'un extrait du portrait de phase, d'autre part de deux chronogrammes des variations de $\theta$ en fonction du temps. Toutes les courbes sont tracées pour la même valeur de $\alpha$.

**51)** Le portrait de phase représente des variations de la vitesse angulaire $\dot{\theta}$ en fonction de la position angulaire $\theta$ pour diverses conditions initiales, chaque condition initiale engendre une trajectoire de phase.

**a-** Lorsque le temps augmente, dans quel sens sont parcourues les trajectoires de phase ? On fera apparaître l'orientation correspondante sur un schéma sommaire.

**b-** A quelle(s) propriété(s) est (sont) liée(s) le caractère fermé des courbes représentant les trajectoires de phases ?

**c-** Comment évolue l'énergie mécanique du point matériel lorsque ce dernier parcourt une trajectoire de phase ? Quelle propriété retrouve-t-on ?

**52)** **a-** A quel intervalle appartient la valeur de $\alpha$ ayant servi à tracer les courbes ?

Le portrait de phase de la Figure 6 a été recopié sur un document annexe à rendre avec la copie.

**b-** Parmi les trajectoires de phase représentées en Figure 6, sélectionner celles correspondant aux deux chronogrammes, Courbe 1 et Courbe 2, et les surligner sur la figure à rendre.

**c-** Déterminer les conditions initiales pour chacune des deux courbes. La période des deux chronogrammes est-elle identique ?

**d-** Expliquer ce qu'est un oscillateur isochrone.

**53)** Déterminer $T_i$, la période des oscillations isochrones en fonction de $\alpha$ et $T_0 = 2\pi/\omega_0$.

En supposant que la Courbe 1 entre dans le cadre des oscillations isochrones, hypothèse que l'on justifiera qualitativement, estimer par une mesure graphique la valeur de $\alpha$.

On adoptera dans la suite la valeur de $\alpha$ arrondie au demi entier le plus proche.

**54)** Mesurer graphiquement $T_2$, période de la Courbe 2. Peut-on considérer que l'on est dans le cadre des oscillations isochrones ?

Exprimer alors la période $T$ des oscillations autour de $0$ sous forme d'une intégrale faisant intervenir $\theta$, $\theta_0$, $T_0$ et $\alpha$, où $\theta_0$ représente l'angle initial lorsque la vitesse angulaire initiale est nulle.

<u>On ne cherchera pas à calculer cette intégrale</u>.

La courbe de la Figure 7, représente les valeurs de l'intégrale $\mathrm{I}$, définie par :

$$\mathrm{I} = \int_{u_0}^{1} \frac{du}{\sqrt{1-u^2 \quad u-u_0 \left(2-\frac{1}{2}\ u+u_0\right)}},$$

où $u_0 = \cos\ \theta_0$ , en fonction de $\theta_0$.

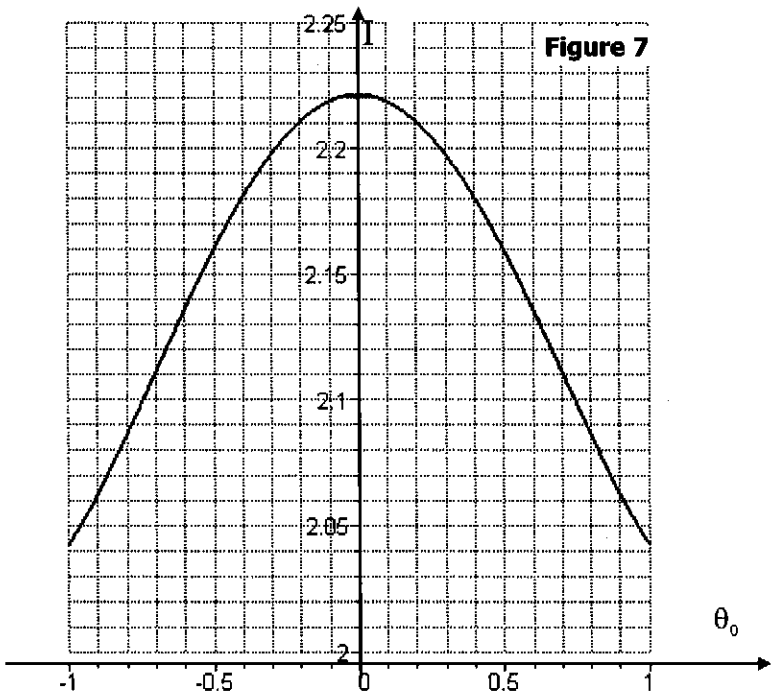


**Figure 7**

**55)** **a-** Lorsque $\alpha$ prend la valeur qui a servi pour les courbes des figures 6 et 7, établir la relation entre $T$, $T_0$ et l'intégrale $\mathrm{I}$.

**b-** Expliquer pourquoi la courbe de la figure 7 présente la droite $\theta_0 = 0$ comme axe de symétrie.

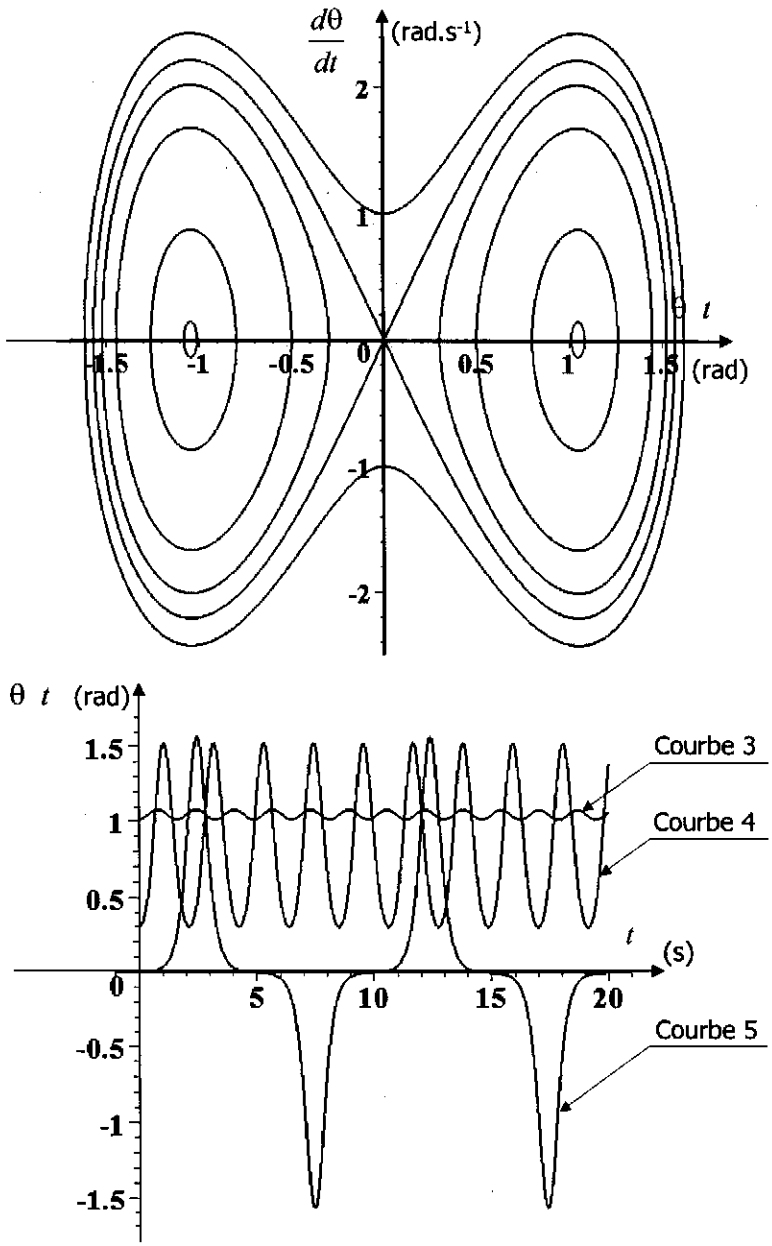
**c-** Commenter la valeur obtenue pour $\theta_0 = 0$.

**d-** Calculer les valeurs des périodes des courbes $1$ et $2$ grâce aux valeurs de l'intégrale $\mathrm{I}$ lues sur la courbe de la Figure 7 puis les comparer à celles mesurées sur les chronogrammes de la Figure 6.

**56)** A l'aide de la Figure 7, déterminer la plage des valeurs des amplitudes d'oscillations pour observer des oscillations isochrones à $1\%$ près. L'hypothèse de la question 53 était-elle valable ?

*Deuxième cas*

**Figure 8**




La Figure 8 se compose d'une part d'un extrait du portrait de phase, d'autre part de trois chronogrammes des variations de $\theta$ en fonction du temps. Toutes les courbes sont tracées pour la même valeur de $\alpha$, différente de celle adoptée pour le premier cas.

**57)** **a-** Déterminer l'intervalle auquel appartient $\alpha$.

Le portrait de phase de la Figure 8 a été recopié sur un document annexe à rendre avec la copie.

**b-** Pour chaque chronogramme, attribuer la trajectoire de phase correspondante en la surlignant sur la figure à rendre et en l'orientant selon la même convention que celle de la

question 51.

**c-** Déterminer les conditions initiales pour chacune des trois courbes.

**d-** Déterminer la valeur de $\alpha$ sachant qu'elle est entière.

**58)** **a-** Les oscillations des courbes 3, 4 et 5 de la Figure 8 correspondent-elles à des oscillations isochrones ?

**b-** Etablir la période théorique des oscillations isochrones $T_i'$, en fonction de $T_0$ et $\alpha$ puis calculer sa valeur numérique.

**c-** Comparer cette valeur aux périodes mesurées sur les chronogrammes et commenter.

**59)** On étudie maintenant le portrait de phase.

**a-** Déterminer les positions d'équilibre apparaissant sur le portrait de phase et établir la corrélation avec le diagramme de bifurcation défini en question 50.

**b-** Quelle est la position d'équilibre instable ? Comment se comportent les trajectoires de phases au voisinage cette position ?

**c-** Peut-on observer des oscillations périodiques autour de la position d'équilibre instable ?

**d-** Peut-on observer des oscillations périodiques harmoniques autour de la position d'équilibre instable ?

**e-** Comparer les spectres fréquentiels des signaux représentés en courbe 3, 4 et 5.

**60)** Déterminer numériquement l'énergie mécanique $E_m$ de chaque mouvement du point $M$ représenté sur les courbes 3, 4 et 5. On prendra $m = 1$ kg et on conservera la convention définie en question 49 pour l'énergie potentielle.

Comparer la période des deux mouvements dont l'énergie mécanique est très proche de $0$ mais positive pour l'un et négative pour l'autre et calculer le rapport de ces deux périodes pour $E_m = 0^+$ et $E_m = 0^-$.

Dans ce cas, commenter le comportement du système étudié vis-à-vis des conditions initiales ?

**61)** Comportement du système autour du point critique dans le diagramme de bifurcation :

**a-** Montrer que les positions d'équilibre $\theta_e$, au voisinage du point critique lorsque $\alpha \approx \alpha_c$ mais $\alpha > \alpha_c$, vérifient $\theta_e \approx \sqrt{2}\sqrt{\alpha - 1}$. En déduire l'expression approchée de $\theta_e$ au voisinage du point critique en fonction de $\omega$ et $\omega_0$.

**b-** Citer un exemple issu d'un autre domaine de la physique où on retrouve un résultat analogue.

**62)** Pour la même valeur de $\alpha$ que celle associée à la Figure 8 et déterminée à la question 57, la Figure 9 propose un portrait de phase plus complet.

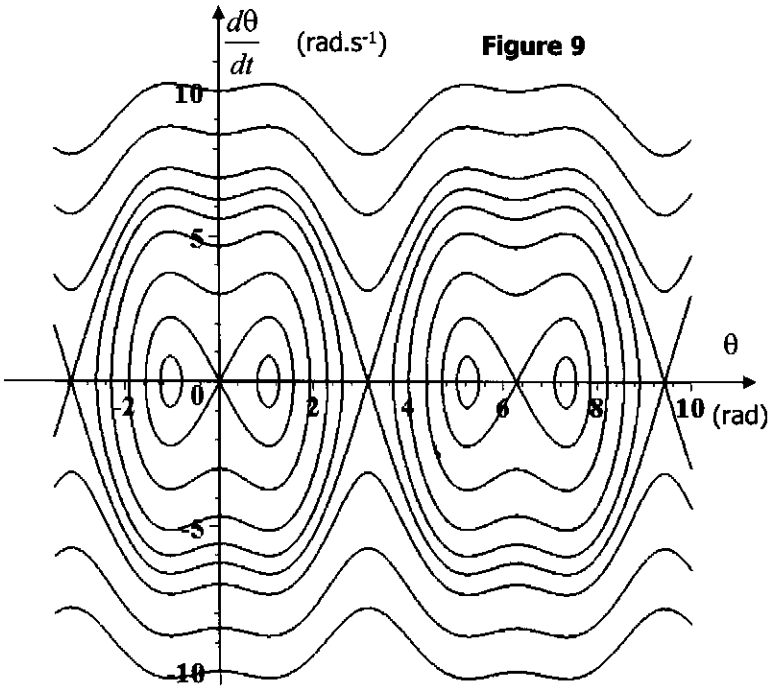



**Figure 9**

**a-** Montrer qu'il existe deux valeurs de l'énergie mécanique $E_1$ et $E_2$ telles que $E_1 < E_2$, que l'on déterminera littéralement et numériquement, qui permettent de classifier les mouvements du point $M$.

**b-** Le portrait de phase de la Figure 9 a été recopié sur un document annexe à rendre avec la copie. Pour chaque type de mouvement, surligner sur le document à rendre une trajectoire de phase représentative, l'orienter et décrire le mouvement correspondant.

**c-** Déterminer la forme limite des trajectoires de phase dont la valeur absolue de l'ordonnée à l'origine devient infiniment grande.

**63)** On étudie, comme en question 60, l'effet du passage de $E_m = E_2^+$ à $E_m = E_2^-$. Dans les plans de phase recopiés sur le document à rendre, tracer les trajectoires de phase associées à $E_m = E_2^+$ et $E_m = E_2^-$ puis procéder à leur orientation.

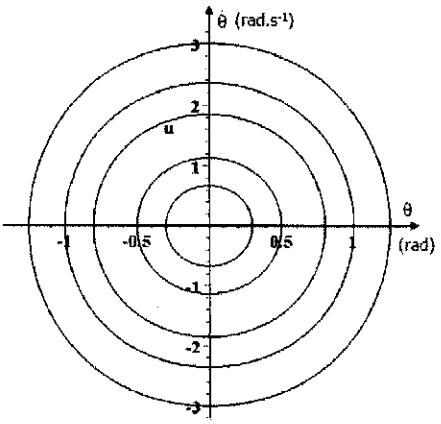
Décrire pour chaque cas le mouvement.

Peut-on différentier les deux cas par simple observation des mouvements ?

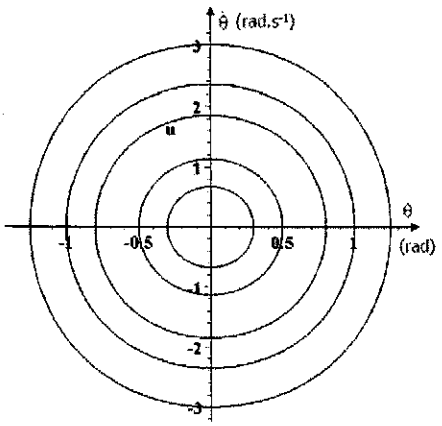
**FIN D'ENONCE**

## DOCUMENT ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

**Question 52 :**

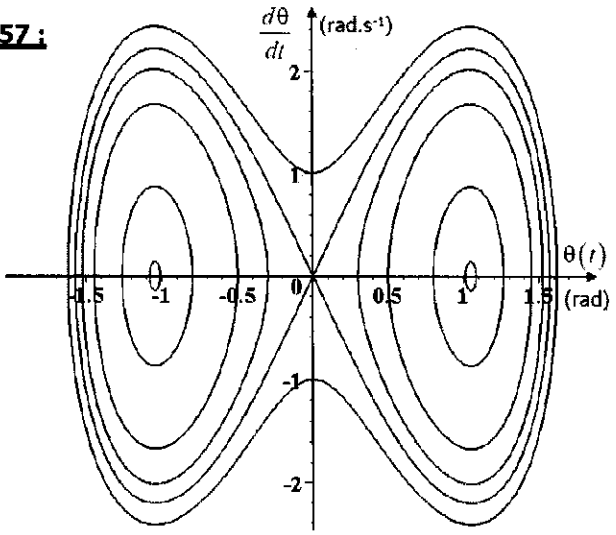



Trajectoire correspondant à la courbe 1

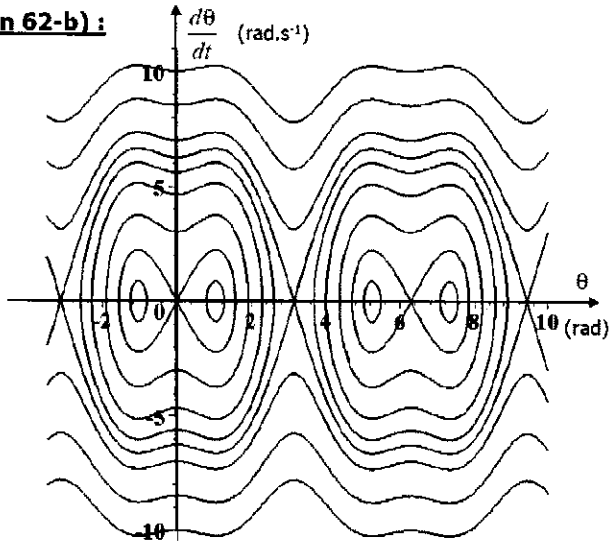



Trajectoire correspondant à la courbe 2

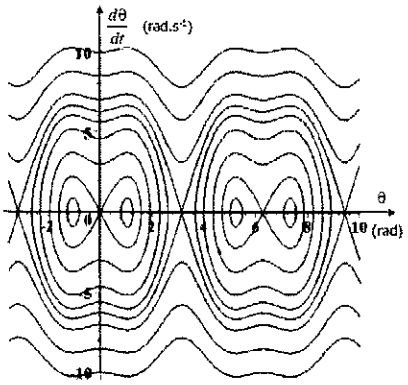
**Question 57 :**



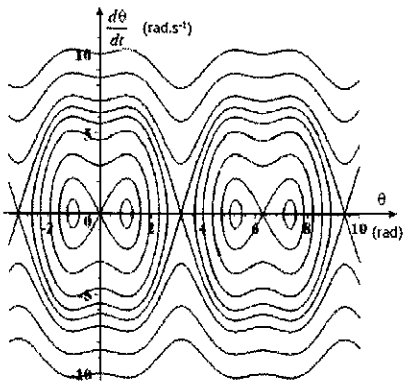
**Question 62-b) :**




**Question 63) :**




$E_m = E_2^+$




$E_m = E_2^-$

# 6 Rapport sur la composition de physique 2010

La composition de physique s'intéresse, à travers deux exemples, à la notion de stabilité en mécanique des fluides et en mécanique du point. Elle comporte deux parties indépendantes :

- la première partie portant sur l'étude des conditions de démarrage de la thermoconvection ;
- la seconde partie étudiant les états d'équilibre et leur stabilité d'un point matériel évoluant sur un cerceau, selon les valeurs d'un paramètre : la vitesse de rotation de ce cerceau autour d'un de ces diamètres.

La première partie fait intervenir simultanément la thermodynamique et la mécanique des fluides, ce qui introduit un couplage entre l'équation du bilan de quantité de mouvement en mécanique et celle du bilan d'énergie en thermodynamique.

Cette partie commence par l'étude de l'influence des paramètres température et pression sur la masse volumique d'un fluide puis l'utilise lors de celle du mouvement du fluide à l'aide des outils de la mécanique des fluides.

En thermodynamique, les fluides sont décrits soit par le modèle du gaz parfait soit par celui de la phase condensée liquide, incompressible ; en mécanique des fluides, ils sont décrits par le modèle du fluide newtonien incompressible.

Cette étude conduit à l'analyse du comportement général d'un fluide compris entre deux plaques rigides, selon sa nature et la différence de température imposée entre les deux plaques.

La seconde partie se place dans le cadre de la mécanique du point en référentiel non galiléen. L'équation du mouvement à un degré de liberté est établie par l'application du principe fondamental de la dynamique ; l'étude détaillée des positions d'équilibre, de leur stabilité et du mouvement autour de ces positions, utilise les propriétés du portrait de phase.

Tous ces domaines doivent être maîtrisés par de futurs enseignants de Sciences Physiques.

## 1 Remarques générales

Afin de répondre aux attentes des correcteurs, il est conseillé de lire minutieusement l'énoncé et de s'efforcer de répondre aux questions telles qu'elles sont libellées.

En effet, le texte introduit des notations précises et développe un raisonnement particulier qui n'est certes pas le seul possible. Cependant, ne pas utiliser les grandeurs définies par l'énoncé ou adopter des raisonnements différents augmente le risque de produire des réponses hors sujet.

Il est également conseillé d'écrire lisiblement, de faire apparaître clairement la numérotation des questions.

Même si de nombreux candidats s'efforcent de justifier les réponses, il existe encore trop de copies où des réponses sont affirmées sans justification ou qui se présentent sous la forme d'une suite d'équations mathématiques sans aucun commentaire.

On rappelle que, sauf mention contraire de l'énoncé, toute réponse doit être justifiée et rédigée. Il ne faut pas non plus développer une surenchère d'arguments inutiles, la concision étant souvent plus efficace.

Les applications numériques doivent systématiquement être accompagnées d'une unité et libellées avec un nombre de chiffres significatifs approprié. Sans ces deux conditions, elles ne sont pas recevables. On peut, à ce stade, remarquer qu'il y a dans tout le problème beaucoup de points attribués aux applications numériques qui ne doivent donc pas être ignorées mais exécutées avec le plus grand sérieux.

Les résultats littéraux doivent être homogènes. Il est indispensable de vérifier terme à terme l'homogénéité des équations et il est fortement déconseillé de mélanger les expressions numériques aux expressions littérales qui perdent alors leur caractère homogène.

Certaines questions appellent des commentaires ou des comparaisons. On rappelle donc qu'un commentaire n'est pas un avis ou la formulation d'une évidence mais une déduction logique basée sur une argumentation. Une comparaison doit se faire en utilisant des grandeurs pertinentes et de même dimension.

Même s'il ne faut pas rester bloqué sur une question, il est néanmoins conseillé d'avoir une connaissance d'ensemble du problème ce qui facilite sa résolution. Un survol des questions dans le but de grappiller les points "faciles" ne permet pas de s'imprégner de l'état d'esprit du problème, phase nécessaire à la bonne interprétation des questions.

Pour finir, cette composition ne peut être abordée sans une bonne connaissance du cours. L'ensemble des copies corrigées ont malheureusement mis en évidence beaucoup de lacunes, en particulier sur le cours de dynamique en référentiel non galiléen. L'utilisation du plan de phase est également mal maîtrisée.

Il est donc conseillé lors de la préparation au concours de l'Agrégation, de consacrer une part non négligeable à l'apprentissage du cours de base de physique.

Les correcteurs ont néanmoins eu plaisir à attribuer d'excellentes notes aux candidats qui ont su montrer de réelles qualités de réflexion et une bonne maîtrise du cours.

## 2 Remarques de détail

### 2.1 Partie 1

Question 1

Il ne faut pas confondre l'œuvre d'un personnage scientifique avec les théorèmes qui portent actuellement son nom.

Question 2

Le texte définit $c_p$ et $c_V$ comme les capacités thermiques (calorifiques) massiques, la définition de $C_p$ et $C_V$ molaire ou totale est donc hors sujet. De plus la définition consistant à évoquer l'énergie reçue pour une élévation de température, isobare ou isochore, de $1$ degré, est d'une part imprécise car l'énergie peut être reçue sous plusieurs formes, d'autre part mise en défaut lorsque les capacités dépendent de la température.

Question 3

Les notions d'isotropie et de linéarité sont distinctes. Lorsque le milieu est isotrope, la conductivité est un réel alors qu'elle devient un tenseur pour les milieux linéaires non isotropes.

Par ailleurs, la linéarité, que le milieu soit isotrope ou non, ne s'observe que pour des états proches de celui d'équilibre thermique.

Question 4

Lorsqu'on donne l'exemple d'un isolant solide, il faut veiller d'une part à citer un solide, d'autre part à choisir un corps dont l'aspect isolant est vraiment tranché.

Question 5

Etait attendue ici, la forme générale, locale, de la loi de la statique même si elle prend une forme simplifiée en prenant en compte la géométrie du problème.

Ici, le fluide est considéré au repos et non en régime permanent : la relation de Bernoulli, valable en régime d'écoulement permanent, suppose des raisonnements supplémentaires appropriés.

Question 6

Cette question fournit le résultat. Ainsi, la rigueur des raisonnements a été soigneusement examinée et les raisonnements approximatifs conduisant au résultat fourni, ont été sanctionnés.

Par ailleurs, la comparaison de deux effets doit se faire sur des grandeurs homogènes entre elles. Ainsi, pression et pesanteur ne sont pas comparables ; on peut par exemple comparer entre elles des forces volumiques ou des énergies potentielles volumiques associées à ces effets.

On rappelle qu'un commentaire ne consiste pas à répéter l'énoncé. Il doit faire l'objet d'initiative de la part du candidat, ce qui peut prendre plusieurs formes (application numérique, comparaison en ordre de grandeur d'effets spécifiques, etc.).

Question 7

La réponse à la question étant fournie, il s'agissait ici de bien discerner, dans le bilan d'énergie constitué par le premier principe, la contribution due aux échanges thermiques et celle due au travail des forces de pression.

Un manque de rigueur dans les notations a été couramment observé. En effet, soit le bilan d'énergie est écrit pour une transformation élémentaire, auquel cas la notation $dU = \delta W + \delta Q$ relie les échanges d'énergie à la différentielle de la fonction $U$ ; soit la transformation est quelconque (non élémentaire) et la relation précédente devient $\Delta U = W + Q$. Une notation du type "$dU = W + Q$" n'a aucune signification.

Question 8

Si une partie des candidats a bien exploité les questions 6 et 7 pour établir l'équation demandée, certains candidats ont repris le bilan d'énergie en oubliant totalement le travail des forces de pression reçu par ce système gazeux compressible.

Question 10, 11 et 12

Ces questions on été plutôt bien traitées.

Question 13

Bien qu'il soit possible de définir les coefficients thermo-élastiques en utilisant le volume, la définition utilisant la masse volumique est ici plus pratique.

L'application numérique ne nécessite que la valeur de $T_1$ et celle des constantes du problème. L'introduction de conditions particulières concernant $T_0$ ou $P_0$ est hors sujet.

Question 14

a) Il s'agit d'une question de cours.

b) Il est évident que cette question demande de comparer $\eta_{gaz}$ et $\eta_{liq}$ d'une part, puis $\mu_{gaz}$ et $\mu_{liq}$ d'autre part. Il est impossible de comparer $\mu$ et $\eta$ pour un même corps, ce sont des grandeurs non homogènes !

e) Bien que la description d'une méthode de mesure doive rester succincte, il est nécessaire de donner un minimum de détails pour exposer cette méthode.

Question 15

Cette question a engendré beaucoup d'affirmations non justifiées.

Question 16

La température étant une fonction décroissante de l'altitude, la diminution de la température lors de l'ascension de la particule est positive.

Question 17

On rappelle que la poussée d'Archimède représente la résultante des forces de pression exercée sur le volume immergé dans le fluide.

Question 18

La force volumique de poussée verticale provient de deux contributions, celle du poids de la particule et celle de la poussée d'Archimède.

Question 21

L'équation locale d'incompressibilité a été fréquemment confondue avec l'équation locale de conservation de la masse (équation de continuité).

Les termes figurant dans l'équation de Navier-Stokes ont une dimension bien précise. Chacun représente une grandeur à définir. Une réponse du style « terme dû au poids » reste trop imprécise pour être acceptée.

Question 22

Cette équation nécessite deux justifications, celle de la présence de la dérivée particulaire et celle de l'absence de terme dissipatif. Cette dernière n'a été que très rarement évoquée.

Question 23

Le profil a déjà été établi en question 12, il suffit ici de l'exploiter, il était inutile de le recalculer.

Question 24

En substituant dans les équations de Navier-Stokes et du bilan d'énergie, les expressions de la température et de la pression fournies par le texte, on peut faire apparaître des termes d'ordre $0$, $1$ et ceux d'ordres supérieurs à $1$. Si ces derniers sont, conformément aux indications de l'énoncé, négligés, il était indispensable de montrer que ceux d'ordre $0$ sont nuls ; dans le cas contraire, ils doivent être pris en compte.

Par ailleurs, les perturbations par rapport à un état d'équilibre sont généralement construites afin de rendre nul l'ordre $0$ et les équations proposées, écrites à l'état d'équilibre, font apparaitre cette propriété.

Question 27

Le caractère turbulent ou laminaire d'un écoulement ne relève pas d'un processus. Lors d'échange de quantité de mouvement dans un écoulement, le nombre de Reynolds permet de comparer les processus diffusif et convectif.

Question 28

Les problèmes rencontrés dans cette question proviennent, le plus souvent, de l'oubli du remplacement du temps par son expression en fonction du temps réduit. Cette étape a par contre été plutôt bien menée dans le cas des grandeurs spatiales.

Même si au stade de cette question, $\gamma$ n'a pas été identifié au nombre de Rayleigh, la question $30$ permet de le déterminer par identification.

Question 30

Le passage des équations $(4)$ à $(6)$ et $(7)$ en utilisant le rotationnel, nécessite plusieurs justifications. Celles concernant l'établissement des égalités $\overrightarrow{\mathrm{rot}}\left(\vec{\Delta}\vec{v}^*\right)=\vec{\Delta}\vec{\Omega}$ et $\overrightarrow{\mathrm{rot}}\left(\vec{\Delta}\vec{\Omega}\right)=\vec{\Delta}\left(\vec{\Delta}\vec{v}^*\right)$, valables dans les hypothèses de l'énoncé, ont souvent été éludées.

Question 35

La condition d'incompressibilité écrite aux limites $z^*=0$ et $z^*=1$ consiste à annuler $\mathrm{div}\left(\vec{v}^*\right)$ sur ces plans. Pour obtenir la condition $\frac{\partial v_z^*}{\partial z^*}\left(z^*=\begin{smallmatrix}1\\0\end{smallmatrix}\right)=0$, il est nécessaire d'établir la non dépendance en $x^*$ et $y^*$, sur les plans $z^*=0$ et $z^*=1$, du champ des vitesses.

Question 37

Cette question n'a été que peu abordée et les profils proposés rarement justifiés.

## 2.2 Partie 2

Question 40

Il ne suffisait pas ici d'évoquer les trois lois de la dynamique newtonienne sans se donner la peine de les énoncer.

Question 41

Les définitions des objets manipulés en physique requièrent un langage précis. Ainsi, il est totalement différent de dire qu'un solide est en translation rectiligne uniforme dans un référentiel galiléen ou que son centre d'inertie y présente un mouvement rectiligne uniforme.

Les expériences proposées, telles que celle du pendule de Foucault, n'ont souvent été évoquées que par leur nom. Il fallait ici, de façon très succincte, évoquer l'observation expérimentale mettant en évidence le caractère non galiléen du référentiel terrestre.

Question 42

Le vecteur rotation du solide relatif a été parfois confondu avec $\dot{\theta}\vec{k}$, décrivant la rotation du point dans le référentiel relatif.

Question 43

La notion de liaison bilatérale est mal connue.

Dans cette question les conclusions ont souvent été énoncées sans corrélation avec les hypothèses. Il fallait ici corréler la condition liaison idéale à $R_\theta = 0$ et celle de liaison bilatérale à $R_r \neq 0$ et $R_k \neq 0$.

Question 44

a) Si le principe fondamental de la dynamique en référentiel non galiléen a été le plus souvent énoncé correctement, le référentiel servant à calculer l'accélération n'a pas toujours été mentionné.

b et c)Les notions de point coïncident et d'accélération d'entraînement et de Coriolis sont mal connues.

Question 45

Les raisonnements aménagés, sans justification, pour converger vers le résultat fourni ont été sanctionnés.

Question 47

Il ne faut pas confondre le théorème de l'énergie cinétique et le théorème du moment cinétique. Il est de plus inutile d'évoquer le travail des forces intérieures puisqu'il ne s'agit pas d'un système mais d'un point matériel.

Par ailleurs, le travail de la force d'inertie d'entraînement a souvent été oublié.

Question 48

Cette question classique a pourtant engendré des réponses fausses. Sur une position d'équilibre, le point n'adopte pas nécessairement une vitesse nulle.

Question 49

Dans le cas étudié, l'énergie potentielle contient deux termes, l'un dû à la force de la pesanteur, l'autre à la force d'inertie d'entraînement qui est sur cet exemple, une force conservative.

Question 51

a) Il ne suffisait pas ici d'apposer une flèche sur un cercle tracé à main levée, il fallait justifier le sens de cette flèche !

b) Contrairement à ce qui a été majoritairement affirmé par les candidats, le caractère fermé des trajectoires de phase n'est pas lié à celui conservatif du mouvement.

Question 52

a) La condition proposée sur $\alpha$ a rarement été justifiée.

b) La courbe $2$ fait bien apparaître un angle initial de 0,5 rad, cependant il faut prendre en compte, lorsqu'on lui attribue sa trajectoire de phase, que la vitesse initiale n'est pas nulle.

c) On rappelle que toute valeur numérique d'une grandeur non adimensionnée doit être fournie avec son unité.

Question 53

La linéarisation correcte de l'équation différentielle du mouvement autour de la positon d'équilibre $\theta_e = 0$, pour des faibles angles, n'a été que rarement observée.

Question 54-55

Ces questions ont été peu abordées avec succès.

Question 56

L'intégrale $I$ étant proportionnelle à la période, la variation relative de la période et celle de $I$ sont identiques.

Question 57

a) Même remarque qu'à la question 52-a).

b) L'orientation de la trajectoire de phase de la Courbe 5 a posé des problèmes, sans doute du fait que l'ensemble des orientations n'ont pratiquement jamais été démontrées.

c) Même remarque qu'à la question 52-c).

Question 58

Cette question est analogue à la question 54, cependant, les oscillations ne sont plus étudiées au voisinage de $\theta_e = 0$ mais $\theta_e = \pi / 3$. Il faut donc linéariser l'équation différentielle du mouvement au voisinage de ce point.

Question 62

Les questions b) et c) ne nécessitent pas d'avoir traité les questions précédentes, seule l'analyse du diagramme suffit. L'origine de l'énergie potentielle ayant été fixée à $\theta = 0$, l'énergie mécanique s'identifie à l'énergie cinétique en $\theta = 0$ que l'on pouvait obtenir à partir de la lecture de l'ordonnée à l'origine des trajectoires de phases et de la valeur de la masse.

# 7 Enoncé de la composition de chimie 2010

**Quelques aspects de la chimie des traitements de surfaces des matériaux.**

Plus de 90 % des objets d'utilisation courante ont subi un ou plusieurs traitements de surfaces avant d'être commercialisés. Ces traitements physiques ou chimiques permettent de conférer aux solides des propriétés en surface que les matériaux de base ne possèdent pas ou de les améliorer. Ils sont utilisés dans des buts tels que anti-corrosion, anti-usure, amélioration des coefficients de frottement, augmentation de la dureté ou simplement pour fournir des caractéristiques visuelles. Certains de ces traitements encore en cours sont connus depuis plus de 100 ans, quand d'autres apparaissent régulièrement.

*Avertissements :*

*Si, au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qu'il estime 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** : $R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.
**Constante d'Avogadro** : $N_A = 6{,}022\ 10^{23}\ mol^{-1}$.
**Constante de Faraday** : $F = 96500\ C.mol^{-1}$.

**Masses molaires et numéros atomiques :**

| Élément | H | C | N | O | Na | Al | P | S | Ni | Cl | Cu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Numéro at. | 1 | 6 | 7 | 8 | 11 | 13 | 15 | 16 | 28 | 17 | 29 |
| $M$ / g mol$^{-1}$. | 1,0 | 12,0 | 14,0 | 16,0 | 23,0 | 27,0 | 31,0 | 32,1 | 58,7 | 35,5 | 63,6 |

**Rayons atomiques :**

| Élément | N | Al | Ni |
|---|---|---|---|
| $r_a$ / nm | 0,092 | 0,143 | 0,352 |

**Electronégativité (échelle de Pauling) :**

| Élément | N | O | S |
|---|---|---|---|
| | 3,0 | 3,5 | 2,5 |

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

**Enthalpie de formation et entropie standard :**

| Composé | $\Delta_f H°$ / kJ.mol$^{-1}$. | S° / J.K$^{-1}$.mol$^{-1}$. |
|---|---|---|
| $N_2(g)$ | | 191,6 |
| Fe(s) | | 27,3 |
| $Fe_4N(s)$ | -10,9 | 158,5 |

**Potentiel redox standard (donné par rapport à l'électrode standard à hydrogène) :**
*L'indice (aq) a été omis pour les espèces en solution aqueuse.*

| Couple redox | $O_2(g)$ / $H_2O(l)$ | $Fe^{3+}$ / $Fe^{2+}$ | $I_3^-$ / $I^-$ | $Cu^+$/ Cu | $Cu^{2+}$ / Cu(s) | $S_4O_6^{2-}$ / $S_2O_3^{2-}$ | $Ni^{2+}$ / Ni(s) | $Fe^{2+}$ / Fe(s) | $Al^{3+}$ / Al(s) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| E° / V / ESH | 1,23 | 0,77 | 0,54 | 0,52 | 0,34 | 0,17 | - 0,25 | - 0,44 | - 1,67 |

| Couple redox | P(s) / $PH_3(g)$ | P(s) / $P_2H_4(l)$ | $H_3PO_2$ / P(s) | $H_3PO_3$ / P(s) | $H_3PO_4$ / P(s) | $H_4P_2O_6$ / P(s) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| E° / V / ESH | - 0,11 | - 0,17 | - 0,36 | - 0,45 | - 0,38 | - 0,24 |

**$pK_a$ de couples acide/base dans l'eau :**

| Nom de l'acide | formule | $pK_{a1}$ | $pK_{a2}$ | $pK_{a3}$ |
|---|---|---|---|---|
| sulfurique | $H_2SO_4$ | forte | 1,9 | |
| hypophosphoreux | $H_3PO_2$ | 1,0 | | |
| phosphoreux | $H_3PO_3$ | 2,2 | 6,7 | |
| phosphorique | $H_3PO_4$ | 2,1 | 7,2 | 12,4 |
| hypophosphorique | $H_4P_2O_6$ | 2,2 | 2,8 | 7,3 |
| carbonique | $H_2O,CO_2$ | 6,4 | 10,3 | |
| borique | $H_3BO_3$ | 9,2 | | |
| ion ammonium | $NH_4^+$ | 9,3 | | |
| cyanhydrique | HCN | 9,3 | | |

**Produits de solubilité dans l'eau :**
$pK_s$ ($Ni(OH)_2$) = 13,8 ; $pK_s$ (CuCN) = 19,5 ; $pK_s$ ($Al(OH)_3$) = 32,7.

**Constantes d'équilibre :**

$Ni^{2+} + 2\ H_2O = NiOH^+ + H_3O^+$ $\quad K_{Ni} = 1,6 \times 10^{-10}$

$Al^{3+} + 8\ H_2O = [Al(OH)_4]^- + 4\ H_3O^+$ $\quad K_{Al} = 5,0 \times 10^{-21}$

**Constantes de stabilité des complexes, β :**

| complexe | $[Fe(CN)_6]^{4-}$ | $[Cu\ (CN)_2]^-$ | $[Cu\ (CN)_3]^{2-}$ | $[Cu\ (CN)_4]^{3-}$ |
|---|---|---|---|---|
| log(β) | 37,0 | 24,0 | 28,6 | 30,3 |

| complexe | $[Ni(NH_3)\ ]^{2+}$ | $[Ni(NH_3)_2]^{2+}$ | $[Ni(NH_3)_3]^{2+}$ | $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ | $[Ni(NH_3)_5]^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| log (β) | 2,7 | 4,9 | 6,6 | 7,8 | 8,5 |

## PREMIERE PARTIE : DEPOTS ELECTROCHIMIQUES.

### A. Généralités et définitions

A.1. On considère le système redox Ox / Red dont l'équation de la réaction électrochimique est : $Ox + ne^- = Red$. Donner la définition du potentiel chimique de l'espèce Ox et du potentiel redox du système Ox/Red. Définir les conditions standard et le potentiel redox standard.

A.2. Indiquer pourquoi certains métaux sont qualifiés de nobles et préciser la grandeur qui rend compte de ce caractère noble.

A.3. A quel(s) phénomène(s) correspond(ent) ce qu'on appelle la corrosion naturelle d'un composé ?

A.4. Qu'appelle-t-on passivation d'un métal ? Indiquer pourquoi on distingue passivation thermodynamique et passivation cinétique. Donner un exemple d'utilisation courante de ce phénomène de passivation.

A.5.1. La protection d'un métal $M_1$ contre la corrosion peut se faire en le recouvrant d'un autre métal $M_2$. Cette opération peut être réalisée par électrolyse dont l'étude préalable nécessite de tracer les courbes intensité-potentiel des électrodes utilisées. Décrire le montage expérimental à effectuer pour tracer une courbe intensité-potentiel.

A.5.2. Qu'appelle-t-on anode et cathode dans une cellule électrochimique ? Dans le cas de l'électrolyse de l'eau acidifiée par de l'acide sulfurique ($H_2SO_4$) avec des électrodes inattaquables (platine), faire le schéma de l'expérience en précisant le nom de chaque électrode et l'équation de la réaction qui s'y déroule.

A.5.3. Citer et décrire précisément une électrode de référence usuelle pour ce type d'étude. Expliquer, en justifiant qualitativement, pourquoi cet appareil constitue une électrode de référence.

A.6. Suivant la nature des espèces Ox et Red et celle de l'électrode utilisée, les systèmes électrochimiques sont qualifiés de rapides ou de lents : expliquer.

A.7. Donner les différents modes de transport de matière qui ont lieu lors d'une électrolyse et en déduire l'expression du flux de matière et celle du courant d'électrolyse en explicitant chaque terme introduit.

A.8. Pour déterminer la conductivité d'une solution, on réalise des mesures à l'aide d'une cellule de conductivité. Expliquer le principe de ce type de mesures.

A.9. Donner deux exemples d'application de la conductimétrie autres que la détermination de la conductivité d'une solution.

**B. Quelques cas d'électrodéposition de métaux.**

B.1. Donner les configurations électroniques des atomes de nickel (Z = 28) et du cuivre (Z = 29) dans leur état fondamental.

B.2. Le nickel et le cuivre cristallisent dans un réseau cubique faces centrées. Dessiner la maille d'un tel réseau.

B.3.1. Pour réaliser un dépôt de cuivre mat, on peut utiliser un bain qui contient 200 g/L de sulfate de cuivre ($CuSO_4$, 5 $H_2O$) et 50 g/L d'acide sulfurique et effectuer l'électrolyse avec comme anode une électrode de cuivre. Sachant que la valeur du pH est proche de 1,5, déterminer les concentrations des espèces ioniques en solution.

B.3.2. On a représenté (figure 1, page 17) une partie de la courbe intensité-surtension d'une électrode de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre en présence d'acide sulfurique. La surtension est la différence entre le potentiel de l'électrode et la valeur de son potentiel redox d'équilibre. Donner les équations des réactions ayant lieu aux électrodes pour les points repérés par des flèches A, B et C. Quel est le phénomène qui a lieu lorsque la surtension est comprise entre – 300 mV et – 400 mV ? Même question pour une valeur de surtension égale à 1000 mV.

B.3.3.1. On réalise l'électrolyse de cette solution, avec deux électrodes en cuivre identiques à celle utilisée à la question précédente reliées à un générateur de tension ou de courant. D'après la figure 1, indiquer la valeur de la tension mesurée entre les électrodes lorsque le courant d'électrolyse est égal à 30 mA ; donner les équations des réactions aux électrodes (on précisera si nécessaire la proportion entre les différentes réactions à une même électrode).

B.3.3.2. En réalité, lors de l'expérience, la valeur de la tension mesurée entre les électrodes n'est pas égale à celle déterminée à la question précédente. Justifier ce phénomène.

B.4.1. Pour pouvoir déposer du cuivre sur un acier qu'on confondra ici avec le fer, on réalise dans un premier temps un précuivrage par électrolyse en utilisant une solution de cyanure de cuivre (I) dont le pH est compris entre 11 et 12.

On considère le cas d'une solution réalisée par dissolution des composés suivants :

| composé | CuCN | NaCN | $Na_2CO_3$ |
|---|---|---|---|
| Quantité ($mol.L^{-1}$) introduite | 0,30 | 0,65 | 0,10 |

Le cyanure de sodium NaCN et le carbonate de sodium $Na_2CO_3$ sont totalement dissociés en solution. Déterminer la nature et la concentration de l'espèce majoritaire pour l'élément cuivre.

B.4.2. Expliquer qualitativement l'intérêt d'introduire en solution du carbonate de sodium.

B.4.3. Écrire l'équation de la réaction chimique envisageable lorsqu'on immerge le fer dans cette solution.

B.4.4. Déterminer les potentiels redox des deux couples électrochimiques mis en jeu.

B.4.5. En déduire la valeur de la constante de l'équilibre correspondant.

B.4.6. Justifier le fait qu'aucune réaction n'ait lieu lors de l'introduction de l'acier dans la solution.

B.5.1. Le dépôt de nickel peut se faire en utilisant une solution (bain de Watts) obtenue par dissolution de sulfate et de chlorure de nickel, ainsi que de l'acide borique $H_3BO_3$. Les concentrations en nickel et acide borique sont respectivement égales à 1,2 mol/L et 0,65 mol/L. Le pH de la solution est ajusté à 4,5 par ajout d'une faible quantité d'acide sulfurique. Déterminer le pH de la solution avant ajout de l'acide sulfurique.

B.5.2.1. Donner l'équation de l'autre réaction qui peut avoir lieu conjointement au dépôt de nickel et les conséquences possibles de cette réaction.

B.5.2.2. Dire pourquoi le pH de la solution est ajustée à une valeur proche de 4,5

B.5.2.3. Justifier pourquoi l'addition d'acide borique dans la solution permet d'éviter les effets négatifs de la réaction évoquée à la question B.5.2.1.

B.6.1. La réaction électrochimique du dépôt d'un métal M à partir d'une solution contenant un cation de ce métal noté $M^{n+}$ à la concentration C supposée constante sur toute la cellule d'électrolyse, peut se faire selon le mécanisme à deux étapes élémentaires suivant :

$$M^{n+} + p.e^- \rightarrow M^{q+}_{ad} \quad \text{(étape 1)}$$

$$M^{q+}_{ad} + q.e^- \rightarrow M \quad \text{(étape 2)}$$

$M^{q+}_{ad}$ représente une espèce intermédiaire adsorbée sur la surface. Les étapes 1 et 2 ont lieu respectivement sur une fraction $\theta$ et $(1 - \theta)$ de la surface S avec respectivement des constantes de vitesse $k_1$ et $k_2$ qui dépendent de la surtension appliquée à l'électrode. En notant $\Gamma$ la concentration par unité de surface de l'espèce adsorbée $M^{q+}_{ad}$, les vitesses des étapes 1 et 2, respectivement $V_1$ et $V_2$ s'écrivent :

$$V_1 = k_1.C.\theta.S \text{ et } V_2 = k_2.\Gamma.(1-\theta).S.$$

Donner les unités des constantes $k_1$ et $k_2$.

B.6.2. En supposant pour l'espèce intermédiaire l'approximation de l'état quasi-stationnaire, donner l'expression de la fraction $\theta$ et celle de la vitesse globale de la réaction en fonction des paramètres du problème. En déduire l'expression du courant total d'électrolyse I.

B.6.3. Les constantes de vitesse $k_1$ et $k_2$ sont des fonctions du potentiel E de la cathode de la forme $k_i = k_{0i}.\exp(-b_iE)$. Montrer que suivant les valeurs des paramètres, il peut exister des domaines de potentiel pour lesquels le courant obéit à une relation de la forme :
$\log(I) = A + BE$.
Donner en fonction des paramètres du problème, les différentes expressions de A et B en précisant à chaque fois les conditions de potentiel.

B.6.4.1. Dans le cas du nickel, le mécanisme cinétique décrit précédemment ne permet pas de rendre compte des résultats expérimentaux et deux autres modèles peuvent être proposés :
Mécanisme 1 : deux étapes élémentaires suivantes :

$$NiOH^+ + e^- \rightarrow NiOH_{ad} \qquad \text{constante de vitesse } k_{11}$$

$$NiOH_{ad} + NiOH^+ + 2\,e^- \rightarrow NiOH_{ad} + Ni + OH^- \qquad \text{constante de vitesse } k_{12}$$

Mécanisme 2 : deux étapes élémentaires suivantes :

$$NiOH^+ + e^- \rightarrow NiOH_{ad} \qquad \text{constante de vitesse } k_{21}$$

$$NiOH_{ad} + NiOH^+ + 3\,e^- \rightarrow 2\,Ni + 2\,OH^- \qquad \text{constante de vitesse } k_{22}$$

En prenant les mêmes conventions d'écriture que précédemment, écrire les expressions des vitesses de chaque étape des mécanismes 1 et 2.

B.6.4.2. En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire, en déduire les expressions des courants stationnaires pour les mécanismes 1 et 2

B.6.4.3. En déduire les expressions des coefficients A et B suivant les conditions de potentiel pour les mécanismes envisagés.

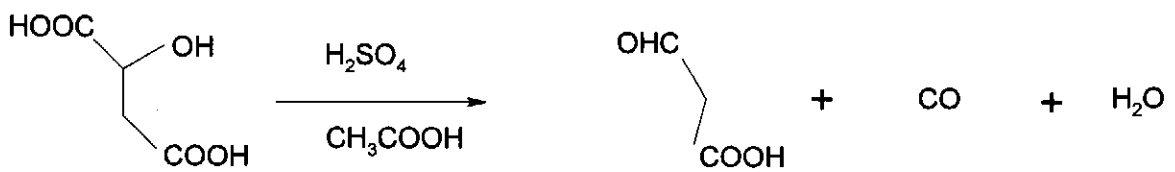
B.6.4.4. En faisant varier la concentration des ions nickel, on montre que pour tous les domaines de potentiels appliqués, le courant est une fonction linéaire de cette concentration. Déterminer lequel des deux mécanismes est envisageable.

**C. Synthèses de brillanteurs organiques**

C.1.1. Pour obtenir des dépôts possédant des propriétés de brillance, ou simplement une répartition égale sur l'ensemble du substrat, on ajoute dans les bains électrolytiques des composés, appelés nivelants ou brillanteurs. On a montré que ces espèces s'adsorbent préférentiellement sur les aspérités du dépôt. Justifier leur nom de brillanteur.

C.1.2. Expliquer pourquoi ces composés possèdent nécessairement des groupements non saturés.

C.2.1. Parmi les principaux brillanteurs, on trouve la coumarine et ses composés substitués. La coumarine peut être obtenue en présence d'acide sulfurique à partir du diacide (A) et du phénol en solution dans l'acide acétique. La première étape est une décomposition de (A) en eau, oxyde de carbone et (A1).



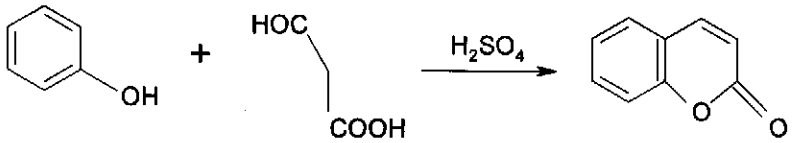

(A) (A1)

Proposer un mécanisme pour cette réaction.

C.2.2. Donner les noms de (A) et de (A1).

C.2.3. Représenter en projection de Newman les isomères de (A) et donner leur configuration absolue.

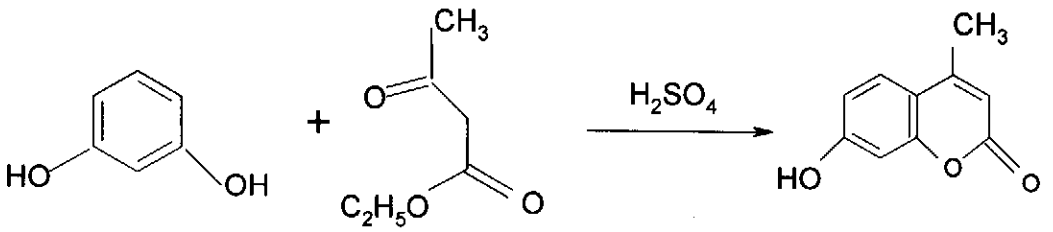
C.2.4. (A1) réagit ensuite avec le phénol en milieu acide pour donner la coumarine suivant une réaction qui fait intervenir, lors d'une première étape, une réaction d'estérification.




Écrire l'équation de la réaction d'estérification et détailler son mécanisme.

C.2.5. Écrire les équations des réactions qui conduisent au produit final.

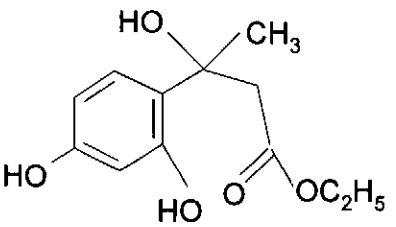
C.3.1. Une seconde méthode (synthèse de Von Pechmann) consiste à faire réagir, en milieu acide, un phénol substitué ou non avec le composé (B) ci-dessous. On considère ici la réaction de (B) avec le résorcinol qui conduit à l'obtention de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine :




(B)

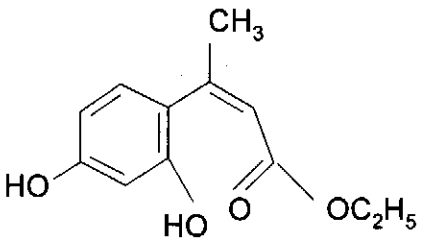
Donner le nom de (B).

C.3.2. La première étape de cette réaction conduit à la formation d'un β-hydroxyester (B1) :




Donner la nature de cette étape et en écrire le mécanisme.

C.3.3. En milieu acide le composé (B1) donne le produit (B2) :

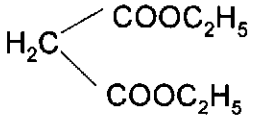



Écrire l'équation de la réaction et préciser son mécanisme.

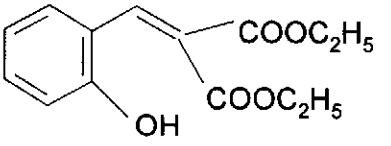
C.3.4. Enfin, toujours en milieu acide, (B2) réagit et on obtient la coumarine substituée. Écrire l'équation de la réaction et préciser son mécanisme.

C.3.5. En RMN du proton, préciser le nombre de signaux et leur multiplicité pour la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine.

C.4. On peut également suivant une réaction appelée réaction de Knoevenagel, faire réagir en milieu basique le 2-hydroxybenzaldéhyde avec le malonate d'éthyle. On obtient le composé (C) :




Malonate d'éthyle




Composé (C)

Par élimination, (C) donne une coumarine substituée. Écrire les équations des réactions successives ; détailler le mécanisme de la réaction de Knoevenagel.

## DEUXIEME PARTIE : DEPOTS CHIMIQUES EN VOIE HUMIDE.

### A. Généralités.

Les dépôts chimiques sont obtenus par réaction d'espèces métalliques en solution avec un réducteur également présent dans la même solution.

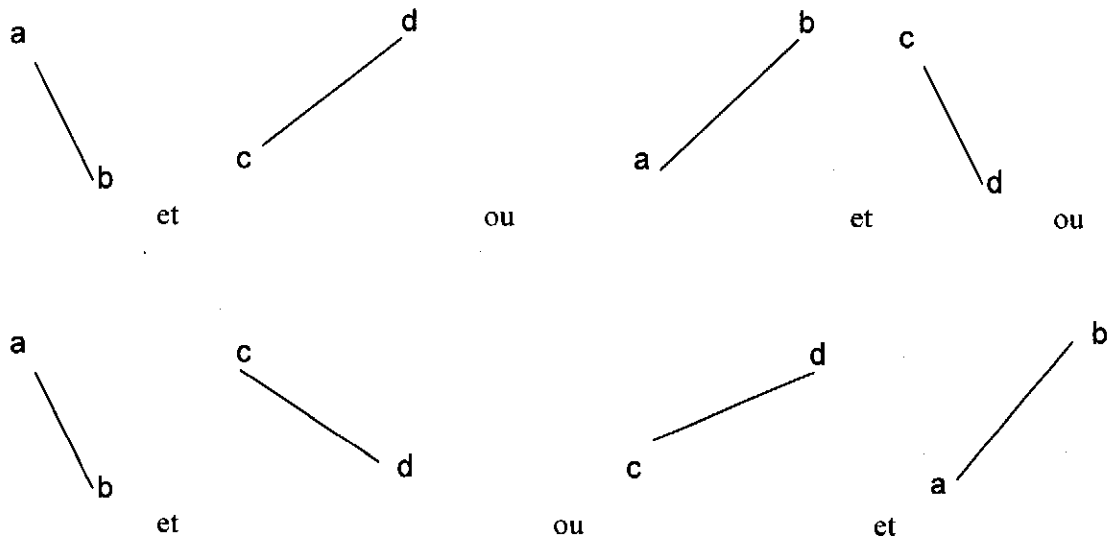
A.1. Donner un exemple de ce type de réaction constituant une réaction caractéristique en chimie organique. Préciser les conditions opératoires et l'équation de la réaction.

A.2. Diagramme de Frost
Pour construire le diagramme de Frost d'un élément chimique à un pH donné, on porte en abscisse les différents degrés d'oxydation que peut posséder l'élément. Les valeurs portées en ordonnées sont en volts. Le point correspondant à l'espèce de degré d'oxydation 0 a comme ordonnée une valeur nulle. Le point d'abscisse n (correspondant à l'espèce de degré d'oxydation n) a une ordonnée égale à n.E°'(n), ou E°'(n) est le potentiel standard apparent au pH considéré par rapport à l'électrode standard à hydrogène du couple redox constitué de l'espèce au degré d'oxydation n et de l'espèce au degré d'oxydation 0. En exemple, le diagramme de Frost pour l'oxygène à pH = 0 est représenté figure 2, page 18

A.2.1. Préciser la signification de la pente du segment joignant deux points A (abscisse a) et B (abscisse b) dans un tel diagramme.

A.2.2. Construire les diagrammes de Frost de l'hydrogène à pH 0 et pH 14.

A.2.3. On considère deux couples redox b/a et d/c du même élément chimique ou non. Dire si on peut prévoir les réactions thermodynamiquement possibles suivant que les segments correspondants dans le(s) diagramme(s) de Frost sont :



A.2.4. En déduire comment prévoir, grâce au diagramme de Frost d'un élément chimique, quelles sont les espèces qui peuvent thermodynamiquement être réduites ou oxydées par l'eau.

A.2.5. En déduire comment prévoir, grâce au diagramme de Frost d'un élément chimique, quelles sont les espèces qui peuvent thermodynamiquement se dismuter en solution aqueuse.

**B. Dépôt de l'alliage nickel-phosphore.**

Le dépôt chimique de nickel peut s'obtenir par réduction des ions Ni(II) par les ions hypophosphite $H_2PO_2^-$ en solution aqueuse acide ou basique. Le dépôt obtenu est en fait un alliage de nickel et de phosphore.

B1.1. Le diagramme de phase du phosphore (figure 3, page 19) présente dans le domaine de température considérée trois variétés allotropiques :

$P_{noir}$ : stable sous forte pression
$P_{rouge}$ : stable à basse pression
$P_{blanc}$ : métastable dans tout son domaine d'existence.

Interpréter le diagramme en précisant la nature des domaines (1 à 4), sous-domaines ($4_1$ à $4_5$), courbes ((a) à (f)) et points remarquables (A à E).

B.1.2. Donner les structures de Lewis des espèces $H_3PO_3$ et $H_3PO_4$.

B.1.3. A l'aide du diagramme de Frost à pH égal à 0 donné (figure 4, page 20), déterminer quelles sont les espèces chimiques thermodynamiquement non stables en solution aqueuse. Pour les espèces chimiques du phosphore de degré d'oxydation supérieur à zéro et non stables en solution aqueuse, écrire les équations des réactions thermodynamiquement possibles.

B.1.4. Tracer le diagramme de Frost du phosphore à pH égal à 5 et déterminer les espèces thermodynamiquement stables en solution aqueuse.

B.2.1. On considère le dépôt dans un bain de pH égal à 5 contenant des ions $Ni^{2+}$ et des ions hypophosphite. Les ions nickel sont obtenus par dissolution totale de chlorure de nickel. Superposer au diagramme précédent, le diagramme de Frost du nickel où on ne considère que le métal et les ions $Ni^{2+}$. Indiquer quelles sont les réactions thermodynamiquement envisageables.

B.2.2. Expérimentalement, il a été constaté qu'aucune espèce du phosphore au degré d'oxydation cinq n'est formée dans ces bains lors du dépôt. En revanche, la quantité d'ions hypophosphite consommée est environ trois fois plus grande que celle de nickel. Une partie de cet excès correspond à la formation de phosphore P qui se trouve dans le dépôt. Écrire l'équation de la réaction correspondante. En déduire l'effet d'une diminution du pH sur la quantité de phosphore dans le dépôt.

B.2.3. La quantité de phosphore dans le dépôt (entre 7 et 15 % en atomes) ne permet pas à elle seule de justifier l'excès d'hypophosphite consommé. Écrire l'équation de la réaction qui peut expliquer l'écart.

B.3.1. Dans le cas d'un bain basique de pH égal à 10 obtenu par dissolution d'hypophosphite de sodium et d'hydroxyde de sodium, quelle est la concentration maximale d'ions $Ni^{2+}$ pouvant exister dans la solution ? Expliquer pourquoi cette quantité ne permet pas de réaliser des dépôts de façon industrielle. Proposer dans ce cas un moyen qui permette d'avoir une solution suffisamment concentrée.

B.3.2.1. On considère un bain obtenu par dissolution totale d'hypophosphite de sodium (0,2 mol/L) et de chlorure d'ammonium (0,6 mol/L). Calculer le pH de cette solution.

B.3.2.2 On ajuste le pH de ce bain à 10 par ajout de soude, puis on ajoute du chlorure de nickel (0,1 mol/L). Donner la forme majoritaire sous laquelle se trouve l'élément nickel. Vérifier alors que l'hydroxyde de nickel ne précipite pas.

B.6. Ces bains nécessitent des contrôles de la température et des concentrations des ions en solution. Les concentrations en ions hypophosphite ($H_2PO_2^-$) et phosphite ($HPO_3^{2-}$) sont déterminées par dosage iodométrique.
Les espèces du phosphore de degré +I sont oxydées à l'état d'oxydation +III par des ions triiodure ($I_3^-$) en excès puis l'excès d'ions triiodure est dosé par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$. On opère en milieu acidifié par l'acide chlorhydrique en excès.
Les espèces du phosphore de degré +III sont oxydées par les ions triiodure en excès à l'état d'oxydation +V puis l'excès de triiodure est dosé par les ions thiosulfate. Pour ce dosage la solution initiale est neutralisée par de l'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$).

B.6.1. Écrire les équations des réactions qui ont lieu suivant le dosage considéré.

B.6.2. Justifier le mode opératoire qui permet de doser sélectivement les ions hypophosphite.

B.6.3. Proposer deux méthodes différentes qui permettent de déterminer le volume de thiosulfate à l'équivalence du dosage des ions triiodure en excès.

## TROISIEME PARTIE : TRAITEMENTS DE SURFACES.

### A. Préparations de surface.

Les premières étapes des traitements de surfaces consistent généralement à nettoyer les substrats des pollutions minérales et organiques qui les recouvrent. Ces étapes peuvent être mécaniques (polissage), chimiques ou électrochimiques.

A.1. Proposer une méthode chimique pour éliminer les graisses.

A.2.1. L'aluminium laissé à l'air se couvre d'alumine plus ou moins hydratée. On considère de l'aluminium recouvert par de l'hydroxyde de formule $Al(OH)_3$ ; justifier le fait qu'on peut nettoyer l'aluminium soit par traitement avec de la soude, soit par traitement avec un acide fort.

A.2.2. La solubilité du chlorure d'aluminium est égale à 70 $g.L^{-1}$. On décape des plaques d'aluminium par une solution acidifiée par de l'acide chlorhydrique régulièrement ajouté. Calculer la valeur maximale du pH de cette solution si l'on veut dissoudre l'hydroxyde d'aluminium sans que la concentration en ion aluminium ne dépasse une valeur égale à 0,1 $mol.L^{-1}$. Déterminer alors la concentration maximale en ions chlorure permise pour cette solution sans que le chlorure d'aluminium solide apparaisse.

A.3.1. Il est possible de déterminer la concentration C d'un acide sans réaliser de dosage mais en déterminant sa masse volumique (ou sa densité).
Expliquer pourquoi il est impossible de calculer *a priori* la masse volumique du mélange L d'un liquide $L_1$ de masse $m_1$ et de volume $V_1$ avec un liquide $L_2$ de masse $m_2$ et de volume $V_2$.

Soit le mélange de $n_1$ moles du liquide $L_1$ et de $n_2$ moles du liquide $L_2$.

A.3.2. Exprimer le volume V du mélange L en fonction des volumes molaires partiels des deux liquides $L_1$ et $L_2$, notés respectivement $\bar{U}_1$ et $\bar{U}_2$. Exprimer la relation qui relie $\bar{U}_1$avec V et $n_1$.

A.3.3. On considère un volume V d'une solution de $L_2$ dans $L_1$. La concentration de $L_2$ est notée C.
Montrer que $\bar{U}_2 = (1/V)\,(\partial V/\partial C)_{T,\,P,n_1}$

A.3.4. Dans le cas d'une solution dans un solvant S, il est parfois utile de caractériser celui-ci par la valeur de sa propriété (ici le volume) molaire à l'état pur, la propriété correspondante du soluté est alors caractérisé par une valeur molaire apparente. En notant V° le volume molaire du solvant et $\bar{U}_a$ le volume molaire apparent du soluté, exprimer le volume du mélange V.

A.3.5. On donne les résultats expérimentaux concernant le volume molaire apparent $\bar{U}_a$ du chlorure d'hydrogène HCl en solution aqueuse à 25 °C en fonction de sa concentration C.

| C / $mol.L^{-1}$ | 0,58 | 1,14 | 1,74 | 2,89 | 4,40 | 6,08 | 7,21 | 7,65 | 8,99 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\bar{U}_a$ / $mL.mol^{-1}$ | 18,86 | 19,09 | 19,31 | 19,63 | 19,97 | 20,28 | 20,45 | 20,51 | 20,71 |

Montrer que $\bar{U}_a$ suit une relation en fonction de $C^{1/2}$ de la forme : $\bar{U}_a = \alpha + \beta.C^{1/2}$. Déterminer $\alpha$ et $\beta$.

A.3.6. En déduire le volume molaire limite $\bar{U}_a°$ de HCl en solution infiniment diluée.

A.3.7. Sachant que la masse volumique de l'eau à 25 °C est égale à 997,1 $g.L^{-1}$, déterminer la densité par rapport à l'eau à 25 °C, d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration égale à 4,0 $mol.L^{-1}$.

**B. Nitruration.**

Pour augmenter la dureté en surface de métaux, on peut réaliser des dépôts en surface de composés tels les nitrures.

B.1. Déterminer l'enthalpie libre standard à 298 K de la réaction de nitruration du fer :

$$8\ Fe(s) + N_2(g) = 2\ Fe_4N(s)$$

B.2 Calculer la constante de l'équilibre correspondant à 298 K et donner la pression en diazote lorsque l'équilibre est atteint à 298 K. Conclure sur la stabilité du nitrure de fer à 298 K à l'air sous pression atmosphérique.

B.3. Préciser l'effet d'une augmentation de température sur l'équilibre.

B.4. Conclure sur la possibilité d'obtenir $Fe_4N$ par réaction chimique du fer avec le diazote. Proposer une méthode pour réaliser un dépôt de $Fe_4N$ sur un substrat en fer.

B.5.1. Suivant la quantité d'azote dans le métal, il est possible d'avoir une simple implantation d'azote dans les sites du réseau métallique. Il est possible d'obtenir un nitrure d'aluminium de formule AlN pour lequel l'azote se place dans des sites du réseau de la maille cubique face centrée de l'aluminium sans que le paramètre de cette maille soit fortement modifié. Représenter la maille de l'aluminium en repérant tous les sites octaédriques et tétraédriques.

B.5.2. Calculer la taille maximale d'un atome pouvant occuper un site octaédrique de l'aluminium ; même question pour un site tétraédrique.

B.5.3. En déduire dans quel site l'azote se trouve et dessiner la maille de ce nitrure d'aluminium.

**C. La cataphorèse.**

Pour protéger un métal de la corrosion, il est possible de le recouvrir d'un vernis obtenu par polymérisation. Une des méthodes électrochimiques très utilisée est la cataphorèse qui consiste à électrolyser l'eau d'une solution contenant un sel soluble (par exemple NaR ou R'Cl) d'un composé thermopolymérisable. Pendant l'électrolyse de l'eau, il y a précipitation sur l'électrode d'une espèce organique qui ensuite polymérise par chauffage.

C.1. Pour que l'espèce polymérisable devienne insoluble et se dépose à la cathode pendant l'électrolyse, indiquer quelle doit être sa nature et écrire les équations des réactions électrochimique et chimique qui ont lieu.

C.2. Préciser comment on peut contrôler l'épaisseur du dépôt qui se forme.

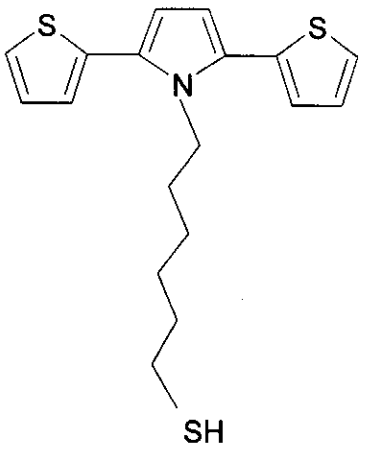
C.3. Quel inconvénient représente la réaction d'électrolyse de l'eau vis-à-vis du métal à recouvrir et du dépôt ?

C.4.1. Au lieu de déposer le composé polymérisable à la cathode, il est également possible de réaliser une opération identique à l'anode (on parle alors d'anaphorèse). Dans ce cas, quelle est la nature du sel soluble à utiliser ?

C.4.2. Expliquer pourquoi cette technique présente encore plus d'inconvénients que la cataphorèse.

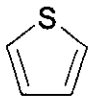
**D. Dépôt de polymère conducteur.**

Plutôt que de déposer le polymère sur la surface des métaux, une nouvelle voie a été proposée dans laquelle ce sont les monomères qui, dans un premier temps, sont greffés à la surface en utilisant l'affinité des groupements thiol (-SH) pour les métaux, puis en réalisant dans une seconde étape la polymérisation des greffons. Le composé (X) en est un exemple et c'est ce dérivé qui permet d'avoir un polymère conducteur greffé sur la surface de métaux. Nous en étudions la synthèse partielle ci-dessous.




(X)

Ce composé est obtenu à partir du thiophène.




Thiophène

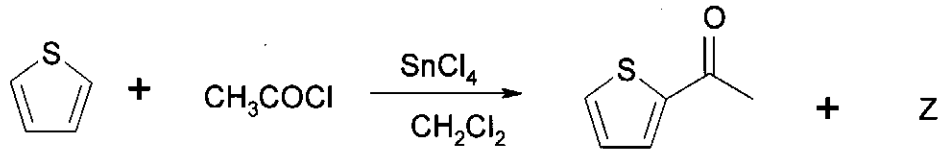
D.1. Justifier le caractère aromatique du thiophène

D.2. L'aromaticité du thiophène, définie en fonction des valeurs des énergies de résonance $E_R$, est inférieure à celle du benzène :
$E_R$(thiophène) < $E_R$(benzène).

Indiquer à quoi correspondent ces énergies de résonance et quelles sont les justifications de cet ordre.

D.3 Écrire les formes limites du thiophène.

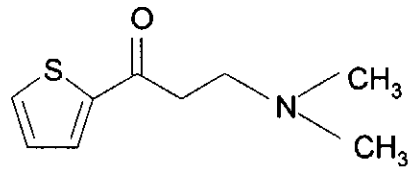
D.4.1. La première étape de la synthèse de (X) est l'obtention de (A) par réaction du thiophène avec le chlorure d'acétyle en présence de tétrachlorure d'étain en solution dans le dichlorométhane anhydre :




(A)

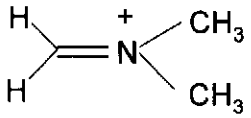
Proposer un mécanisme pour cette étape et donner la formule du composé Z.

D.4.2.1. Ensuite, (A) est dissous dans une solution alcoolique acidifiée par de l'acide chlorhydrique concentré à laquelle on a ajouté du méthanal et de la diméthylamine. Par chauffage à reflux et neutralisation par l'ammoniaque, on obtient le composé (B) :



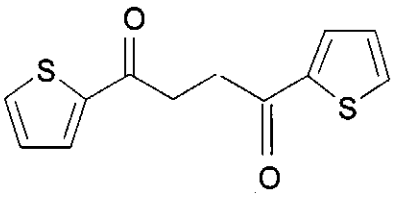

(B)

Le mécanisme fait intervenir un ion iminium qui provient de la réaction du méthanal avec le sel de l'amine. Proposer un mécanisme pour expliquer la formation de l'ion iminium ci-dessous.



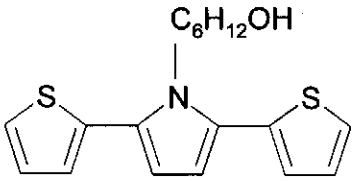

D.4.2.2. Écrire le mécanisme de la réaction de l'ion iminium avec (A) qui, après neutralisation, conduit à (B).

D.4.3.1. En solution dans le diméthylformamide à température ambiante, on mélange (B), (A) et du cyanure de sodium. Au cours de la réaction qui produit le composé (C), une étape fait intervenir un accepteur de Michaël (D) obtenu à partir de (B) par une réaction d'élimination. Proposer une structure pour (D) et écrire le mécanisme d'élimination conduisant à (D) :




(C)

D.4.3.2. Le composé $H_2N{-}(CH_2)_6{-}OH$, noté (E) réagit en quantité équimolaire avec (C) en solution dans le benzène, en présence d'un excès d'acide acétique, pour donner (F).




(F)

Donner le nom de (E).

D.4.3.3. Écrire le mécanisme de la réaction entre la fonction amine et les fonctions cétones, conduisant à la formation de (F)

D.4.4. En réalité, le produit (F) est minoritaire et un autre composé (G) est majoritairement obtenu. Ce composé (G) est transformé en (F) par chauffage à reflux dans une solution de soude dans l'éthanol. Donner la formule de (G) et proposer un mécanisme pour la réaction conduisant à (F) à partir de (G).

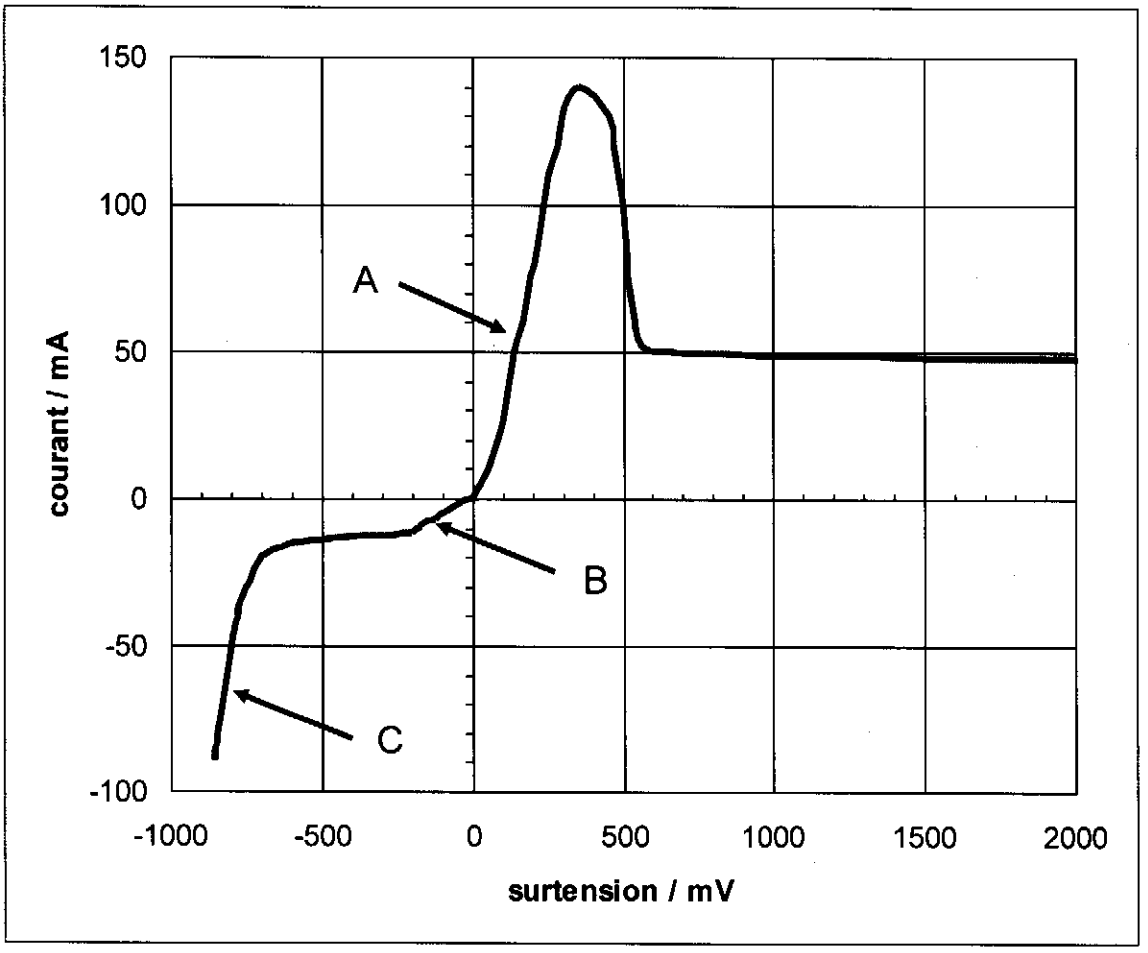



**Figure 1 :** Courbe intensité - surtension d'une électrode de cuivre.

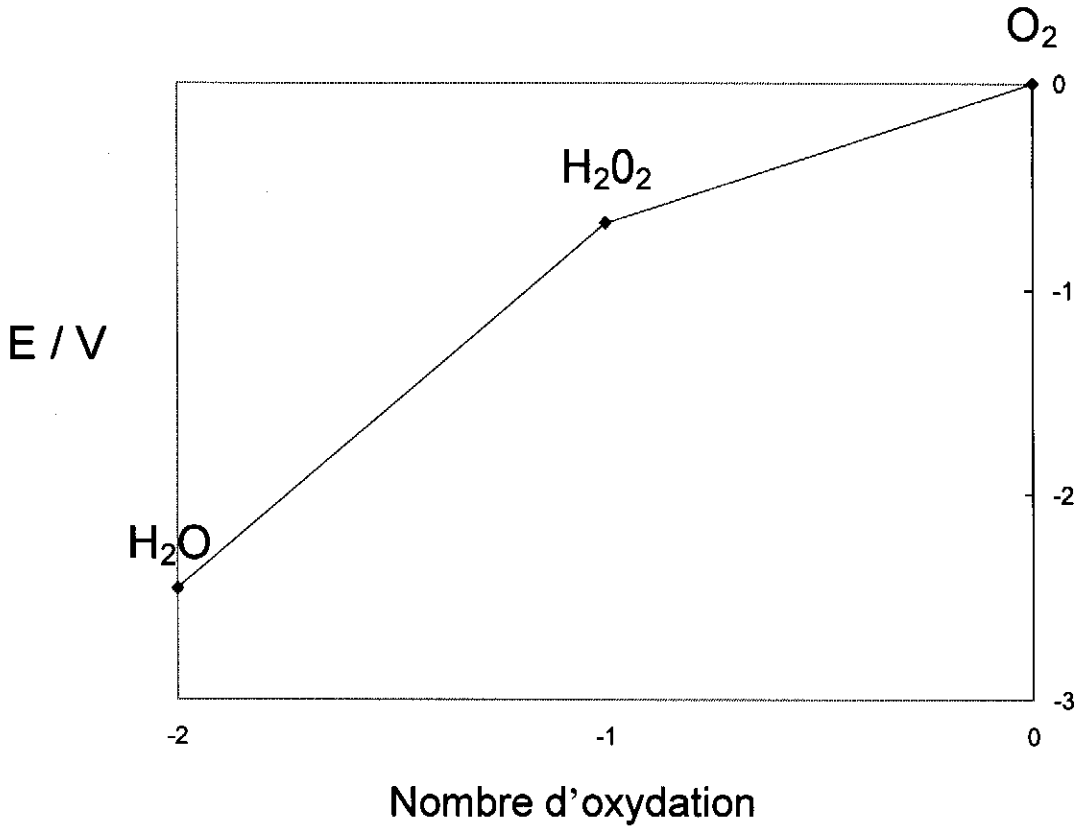



**Figure 2** : Diagramme de Frost de l'oxygène à pH = 0

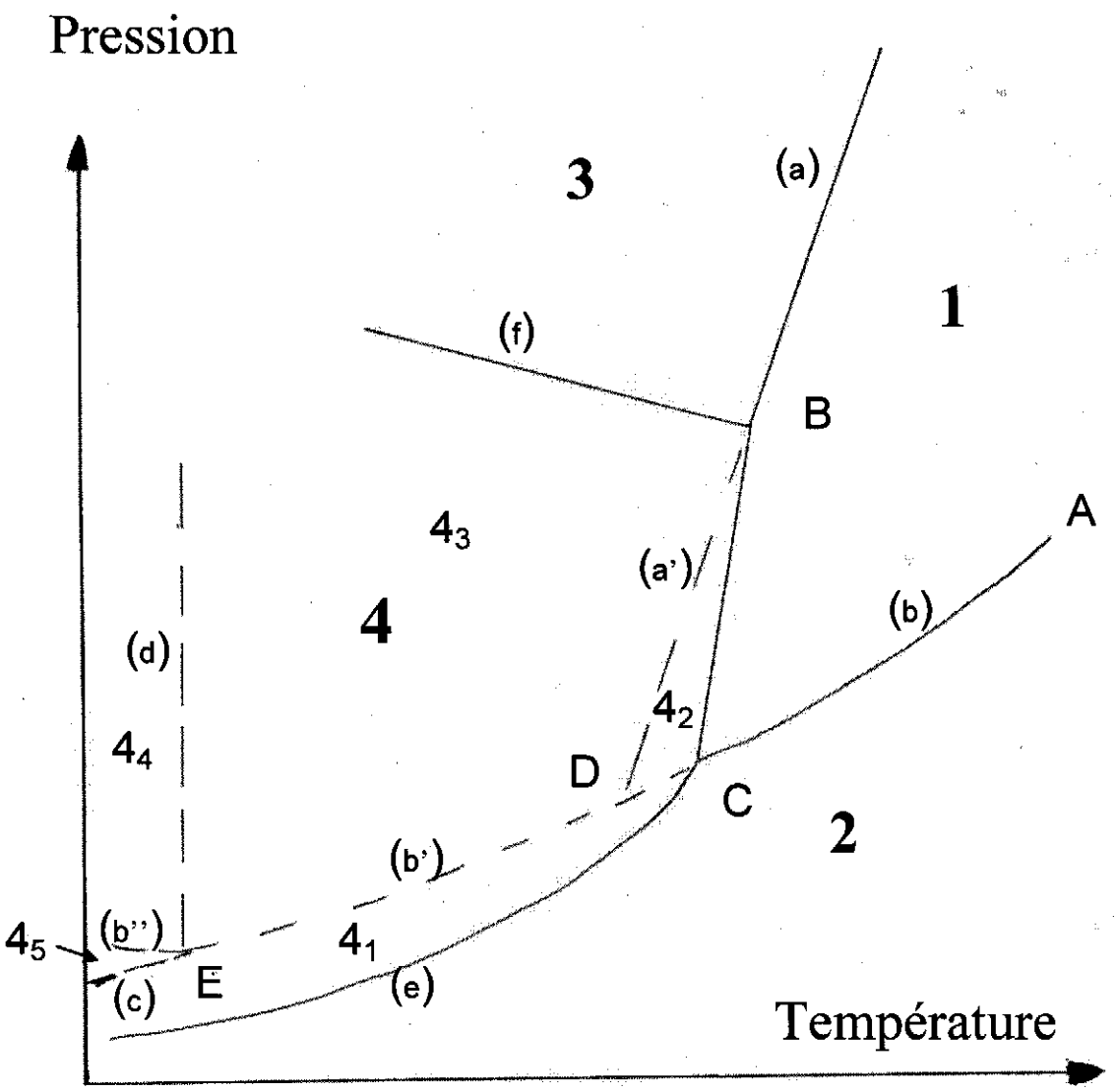



**Figure 3** : Diagramme de phase du phosphore

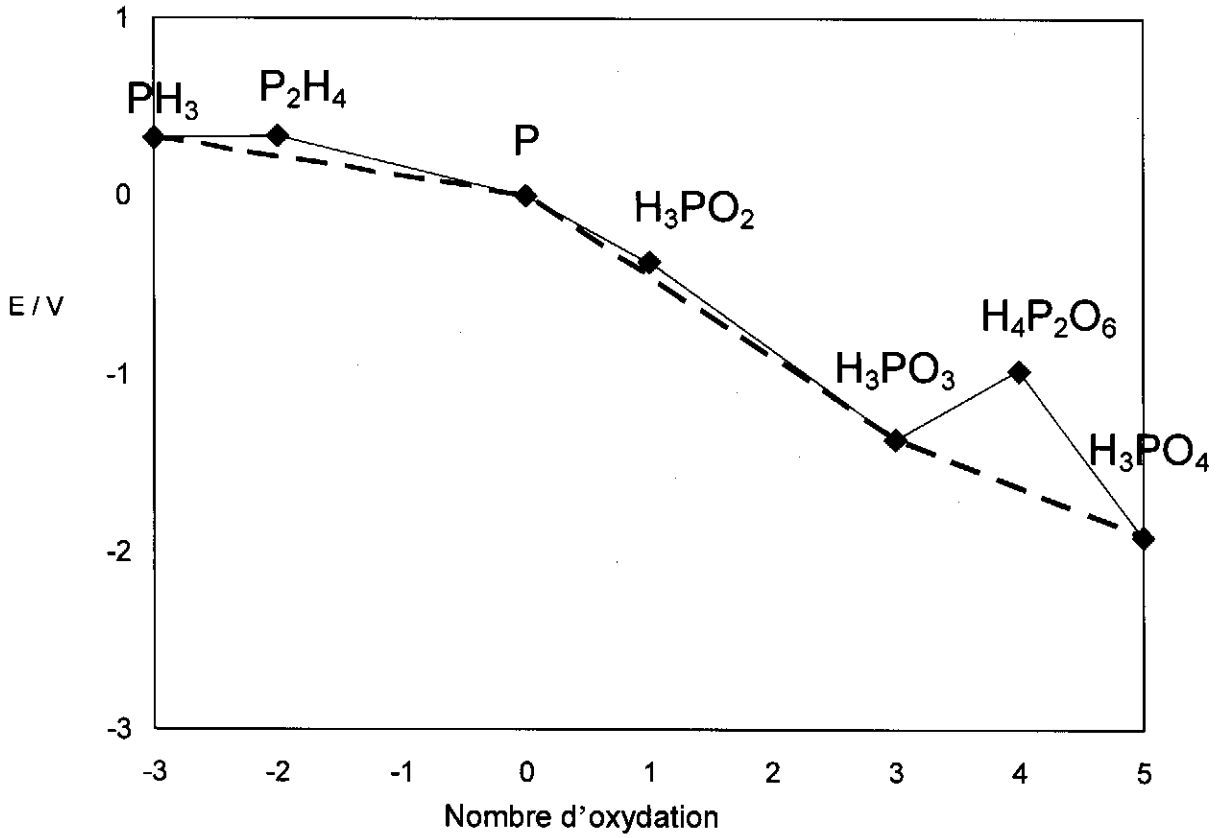



**Figure 4** : Diagramme de Frost du phosphore à pH = 0

# 8. Rapport sur la composition de chimie

Le sujet s'intéresse à quelques procédés de transformations des surfaces des matériaux et aborde des aspects variés de la chimie permettant aux candidats de développer leurs connaissances dans différents domaines d'une chimie classique :

- La première partie concerne principalement les solutions électrolytiques du point de vue de leur composition et des équilibres qui y existent, du mécanisme d'électrodéposition d'un métal et de la synthèse d'un composé organique utilisé pour ses propriétés d'adsorption.

- La deuxième partie étudie l'obtention d'un alliage de nickel-phosphore en abordant de façon générale puis spécifique le problème de la stabilité d'espèces oxydo-réductrices en solution.

- Divers aspects des traitements de surfaces très utilisés dans les procédés industriels de transformation des métaux comme le nettoyage des surfaces, leur nitruration ou le dépôt de peinture par électrochimie ainsi que le procédé plus exploratoire qu'est le dépôt de polymère conducteur constituent la troisième et dernière partie.

Le sujet comporte aussi bien des questions simples, permettant aux candidats de montrer leurs connaissances dont beaucoup relèvent d'un niveau des classes secondaires, que des développements tant en chimie générale qu'inorganique ou organique où les qualités de raisonnement scientifique plus que les savoirs universitaires pouvaient être démontrées.

**Remarques générales**

Les remarques faites dans les précédents rapports sont toujours valables mais, malgré la répétition que ceci représente, le jury tient à insister à nouveau sur quelques points.

- L'absolue nécessité pour tout scientifique et particulièrement pour quelqu'un qui se destine à la transmission des savoirs à faire preuve de rigueur dans le vocabulaire et le respect des règles d'écriture (orthographe et grammaire).
- L'attention qu'il est obligatoire de porter à la lecture du texte de l'épreuve. Il est bien précisé, comme pour les années précédentes, que les réponses doivent être systématiquement justifiées par des arguments précis et concis et donc qu'aucune réponse ne peut consister en une affirmation péremptoire sans explication ou démonstration fournie. De même, l'utilisation correcte des données est nécessaire pour pouvoir répondre aux questions posées et une lecture attentive des grandeurs fournies auraient permis de fournir des réponses correctes à plusieurs questions ; ainsi, les $pK_a$ des couples acido-basiques permettaient d'avoir des informations pour déterminer des formes de LEWIS ou écrire correctement des équations des réactions d'oxydo-réduction suivant le pH des solutions considérées. Les constantes de stabilité des complexes permettaient d'écrire correctement l'équation de la réaction envisageable à la question B.4.3. de la première partie. Enfin une mauvaise lecture de l'énoncé a conduit à de nombreuses réponses ne correspondant pas aux questions posées sur les réactions faisant intervenir les différentes espèces du phosphore en solutions aqueuses (questions B.1.3 à B.2.3. de la partie 2).
- L'aptitude à se pencher sur un problème dans un domaine peu connu. En plus de connaissances à transmettre, il est demandé à un futur enseignant qui verra au cours de sa (longue) carrière de nouveaux domaines émerger et à qui des élèves pourront poser des questions pertinentes sur des aspects sortant de son cours traditionnel, de pouvoir proposer des réponses s'appuyant sur une démarche et des raisonnements scientifiques. Si les diagrammes de FROST ou la cataphorèse semblent être peu connus par beaucoup de candidats, trop de copies montrent un manque de simple réflexion et donnent la preuve que ces candidats n'ont pas eu la capacité de lire et d'analyser toutes les indications fournies par l'énoncé, qui permettaient à un candidat ne connaissant pas auparavant ces notions de répondre correctement.

**Remarques concernant la partie 1**

La partie A concernant des généralités et définitions montre que des notions ou grandeurs qui seront par la suite utilisées correctement lors de calculs sont parfois mal maîtrisées voire pire. Si les termes cathode et anode sont définis correctement par quasiment tous les candidats, ce sont les équations des réactions d'oxydation et de réduction qui sont parfois (mais pour un nombre significatif de copies) inversées lorsqu'il faut les écrire.
Des dispositifs expérimentaux pourtant usuels sont mal connus et beaucoup de copies prouvent que des séances expérimentales ont été réalisées lors de leurs études sans que les candidats se soient montrés curieux de ce qu'ils utilisaient. Alors qu'il est évident qu'aucun n'a eu à utiliser comme électrode de référence une électrode standard à hydrogène, la lecture de nombreuses copies semblerait apporter la preuve du contraire !
Les questions A7 et A8 qui relevaient de la physique ont très peu de réponses complètes correctes, le fait que les mesures de conductimétrie nécessitent une tension alternative à fréquence élevée n'est qu'exceptionnellement énoncé.
De nombreux candidats ont bien vu qu'à la question B.3.1., il fallait tenir compte de la seconde acidité faible de l'acide sulfurique, mais les calculs pourtant simples sont souvent mal menés.
Les phénomènes correspondant aux courbes intensité-potentiel des questions B.3.2 et B.3.3 ne sont vus que partiellement, trop de candidats sont incapables de donner le type de réaction suivant le domaine de potentiel considéré, un nombre important donnent pour un même point sur la courbe des réactions aux électrodes différentes suivant la question traitée.
Hormis l'erreur malheureusement trop fréquente sur l'écriture de la vitesse globale, prise égale à la somme des vitesses des deux étapes, l'étude cinétique de l'électrodéposition du nickel a été relativement bien abordée par les candidats qui l'ont traitée. Cependant il est dommage que peu de candidats soient allés jusqu'à son terme et aient pu fournir la conclusion de cette étude.
L'étude des synthèses de brillanteurs organiques a été très largement traitée, souvent de bonne façon ; les points faibles de cette partie se trouvent dans un manque de rigueur dans l'écriture des mécanismes et dans les réponses aux questions qui demandaient d'être clair (question C.1.2.) ou qui devaient être justifiées comme précisé au début de l'énoncé, trop de configurations absolues sont données sans préciser la méthode de détermination.
La détermination du nombre et de la multiplicité des signaux en RMN (question C.3.5) semble relever plus d'un jeu de hasard que de connaissances réelles.

## Remarques concernant la partie 2

Cette partie est celle qui a été le moins abordée. La construction et la lecture des diagrammes de Frost posent de réelles difficultés, de nombreux candidats faisant réagir des formes oxydées (ou des formes réduites) entre elles et ne sont pas capables de relier entre eux pente et potentiel. Le passage à un milieu basique n'empêche pas de nombreux candidats à continuer à considérer les mêmes espèces acido-basiques que celles présentes en milieu acide.
Le diagramme de phase du phosphore a été généralement analysé de façon (très) incomplète et les protocoles de dosages des ions hypophosphite et phosphite n'ont que très peu trouvé de justifications et d'écritures d'équations correctes tenant compte du pH des solutions à considérer.
Suivant les conditions de concentration, le complexe présent majoritairement dans une solution n'est pas obligatoirement celui d'indice supérieur. Ainsi, à la question B.3.2.2, un calcul rapide des concentrations des espèces supposées présentes permet d'infirmer rapidement cette hypothèse, de même un calcul analogue prouve simplement que le complexe d'indice minimal n'est pas non plus l'espèce majoritaire ; de là on peut montrer que les complexes $[Ni(NH_3)_5]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ et $[Ni(NH_3)_3]^{2+}$ se trouvent en quantités sensiblement identiques, ce qui permet de conclure.

## Remarques concernant la partie 3

Toutes les questions de cette partie ont été abordées de façon plus ou moins heureuse mais très souvent de façon superficielle, beaucoup de copies ne présentant que des réponses parcellaires aux questions. La majorité des candidats qui ont abordé l'étude thermodynamique d'un mélange indique la non conservation du volume lors du mélange mais l'aspect quantitatif fondé sur les grandeurs molaires partielles rencontre moins de succès. La démonstration de l'expression du volume molaire partiel demandé à la question A.3.3. n'a été réalisée que dans peu de copies et la détermination correcte de la densité de la solution d'acide chlorhydrique n'a été (presque) réalisée que par une infime minorité de candidats.
Les réponses aux questions concernant la nitruration ont souvent été correctes, même si certaines sont affirmées sans réelle justification thermodynamique et si on trouve beaucoup de confusions entre enthalpie et enthalpie libre avec parfois des calculs numériques faux malgré une expression littérale correcte. Le fait que l'atome d'azote ait un rayon supérieur à celui du site octaédrique a conduit certains candidats à conclure qu'ils s'étaient trompés alors que leurs raisonnement et calculs étaient exacts, le texte précisant bien que le paramètre de maille n'était pas « fortement » modifié.
La cataphorèse n'est pas connue, ce qui, en soi, n'est pas reprochable, en revanche de nombreuses réponses comportaient des erreurs montrant des confusions graves sur les réactions de l'électrolyse de l'eau.
L'écriture de formes limites doit tenir compte de la capacité des électrons à se délocaliser et des formes demandées pour le thiophène ne respectaient évidemment pas ce critère nécessaire.
La substitution électrophile aromatique est en général connue ainsi que le rôle activateur du tétrachlorure d'étain, mais l'obtention du complexe entre ce dernier et la cétone obtenue, nécessitant l'usage d'une quantité sur-stœchiométrique de l'activateur et une hydrolyse terminale, n'est qu'exceptionnellement signalée. L'énoncé comportait une petite erreur à la question D.4.3.1., mais qui n'était pas préjudiciable pour la résolution de celle-ci (il fallait mélanger B, le cyanure de sodium et non pas A mais le thiophènecarbaldéhyde pour obtenir le composé C). Les candidats qui ont abordé cette question l'ont souvent résolue. Le mécanisme de formation du cycle pyrrolique a souvent été écrit mais de façon approximative, la catalyse acide n'apparaissant pas toujours dans les étapes de celui-ci.

Néanmoins, le Jury a apprécié lire d'excellentes copies de candidats maîtrisant avec concision et précision une grande partie des domaines abordés dans le sujet et il tient à féliciter ceux-ci, encourageant les futurs candidats à acquérir le même niveau dans le domaine très riche de la chimie.

# 9 ENONCE DU PROBLEME DE PHYSIQUE

## Préambule

Ce problème porte sur différents aspects de la structure et la dynamique de l'atome d'hydrogène. Il s'agit notamment de l'étude de son interaction avec des champs électrique et magnétique statiques ou avec le rayonnement électromagnétique. L'étude sera principalement conduite dans le cadre de la physique classique (questions A.I,B,C.I), en empruntant parfois des arguments « semi-classiques » à la mécanique quantique (notamment questions A.II,C.II,D). Seule la dernière partie (E) se place dans le cadre quantique.

De façon générale, le mouvement considéré est celui d'une particule de charge $q = -e$ et de masse $m$ dans un champ central décrit par l'énergie potentielle de Kepler–Coulomb, que l'on écrira :

$$U(\vec{r}) = -\frac{K}{r}\,, \tag{1}$$

où $K = q^2/4\pi\epsilon_0$ est la constante de couplage, $\vec{r}$ le rayon-vecteur noyau–électron et $r = ||\vec{r}||$ la distance entre le noyau et l'électron. On adoptera de façon plus générale des coordonnées sphériques $(r, \theta, \varphi)$ centrées sur le noyau. Ce noyau sera supposé fixe à l'origine $O$ des coordonnées.

La première partie (A) récapitule un certain nombre de résultats fondamentaux. Les quatre parties suivantes (B à E) peuvent être traitées de façon indépendante à condition d'admettre, si nécessaire, les résultats qui sont donnés dans les parties précédentes (notamment ceux de la partie B). Enfin, les trois dernières parties (C, D et E) sont totalement indépendantes l'une de l'autre.

---

**Notations** : Les quantités vectorielles sont, comme d'habitude, surmontées d'une flèche (par exemple $\vec{V}$), leur module étant désigné par la même lettre italique ($V$ dans cet exemple), de même que leurs coordonnées, qui sont alors indexées par $x$, $y$, $z$ en coordonnées cartésiennes, ou $r$, $\theta$, $\varphi$ en coordonnées sphériques (par exemple $V_x$ ou $V_\theta$). On notera $\vec{u}_x$, $\vec{u}_y$ et $\vec{u}_z$ les vecteurs unitaires de la base cartésienne, ainsi que $\vec{u}_r$, $\vec{u}_\theta$ et $\vec{u}_\varphi$ les vecteurs unitaire de la base locale des coordonnées sphériques. Le produit scalaire est noté $\vec{V} \cdot \vec{W}$, et le produit vectoriel $\vec{V} \wedge \vec{W}$.

On notera $\vec{p}$ l'impulsion de l'électron et $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$ le moment cinétique par rapport à l'origine. On notera $\partial G/\partial \vec{v}$ le gradient de la grandeur $G$ par rapport au vecteur $\vec{v}$, c'est à dire le vecteur dont les composantes sont les dérivées partielles de $G$ par rapport aux composantes de $\vec{v}$.

Le crochet de Poisson de deux grandeurs physiques $f$ et $g$ est défini par :

$$\{f, g\} = \sum_{i=x,y,z} \left[\frac{\partial f}{\partial r_i}\frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial g}{\partial r_i}\right] = \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{\partial g}{\partial \vec{p}} - \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \frac{\partial g}{\partial \vec{r}}\,, \tag{2}$$

et on utilisera souvent les relations :

$$\{\vec{r}, g(\vec{p})\} = \frac{\partial g}{\partial \vec{p}} \quad \text{et} \quad \{\vec{p}, g(\vec{r})\} = -\frac{\partial g}{\partial \vec{r}}\,. \tag{3}$$

**Rappels** : Dans la formulation hamiltonienne de la mécanique classique, l'évolution des variables dynamiques est obtenue à l'aide du crochet de Poisson avec le hamiltonien :

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t}(\vec{r}, \vec{p}) = \{G(\vec{r}, \vec{p}), \mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p})\}. \tag{4}$$

Le hamiltonien $\mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p})$ est généralement identifiable à l'énergie exprimée en termes de la position $\vec{r}$ et de l'impulsion $\vec{p}$ de la (ou des) particule(s) considérée(s).

À de nombreuses reprises, nous nous intéresserons à la « valeur moyenne » $\langle G \rangle$ d'une grandeur physique $G$. En mécanique classique, elle est définie comme la moyenne *temporelle* :

$$\langle G \rangle = \lim_{\tau \to \infty} \left[\frac{1}{\tau}\int_{t_0}^{t_0+\tau} G(t)\,\mathrm{d}t\right] \quad \text{ou} \quad \langle G \rangle = \frac{1}{T}\int_{t_0}^{t_0+T} G(t)\,\mathrm{d}t \quad \text{si } G \text{ a pour période } T. \tag{5}$$

## Formulaire

On donne ici quelques formules utiles ainsi que la valeur de quelques constantes fondamentales.

- **Équation polaire d'une conique** :

$$r(\theta) = P/(1 - e\cos\theta) \qquad \text{où } P \text{ est le paramètre et } e \text{ son excentricité.} \tag{6}$$

Pour une ellipse, le demi-grand axe $a$ et le demi-petit axe $b$ vérifient la relation : $b^2 = a^2(1 - e^2)$.

- **Formule du double produit vectoriel** :

$$\vec{A} \wedge (\vec{B} \wedge \vec{C}) = (\vec{C} \wedge \vec{B}) \wedge \vec{A} = (\vec{A} \cdot \vec{C})\ \vec{B} - (\vec{A} \cdot \vec{B})\ \vec{C}\ , \tag{7}$$

- **Crochet de Poisson de produits** :

$$\text{Pour } A, B, C, \text{ quelconques,} \qquad \{A, B\,C\} = B\,\{A, C\} + \{A, B\}\,C \tag{8}$$

et

$$\text{Pour } A, \vec{B}, \vec{C} \text{ grandeurs quelconques,} \qquad \{A, \vec{B} \wedge \vec{C}\} = \{A, \vec{B}\} \wedge \vec{C} + \vec{B} \wedge \{A, \vec{C}\}. \tag{9}$$

- **Formules de Jacobi** : Il résulte des relations précédentes :

$$\vec{A} \wedge (\vec{B} \wedge \vec{C}) + \vec{B} \wedge (\vec{C} \wedge \vec{A}) + \vec{C} \wedge (\vec{A} \wedge \vec{B}) = \vec{0}\ , \tag{10}$$

et

$$\{A, \{B, C\}\} + \{B, \{C, A\}\} + \{C, \{A, B\}\} = 0\ . \tag{11}$$

- **Constantes fondamentales** :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $c$ | | $=$ | 299 792 458 | | $\mathrm{m.s^{-1}}$ | vitesse de la lumière dans le vide, |
| $\hbar$ | | $\approx$ | 1,055 | $\times 10^{-34}$ | $\mathrm{J \cdot s}$ | constante de Planck réduite, |
| $e$ | | $\approx$ | 1,602 | $\times 10^{-19}$ | C | charge élémentaire (électron : $q = -e$), |
| $m$ | | $\approx$ | 0,911 | $\times 10^{-30}$ | kg | masse de l'électron, |
| $\mu_0$ | | $=$ | $4\pi$ | $\times 10^{-7}$ | $\mathrm{H \cdot m^{-1}}$ | perméabilité magnétique du vide, |
| $\epsilon_0$ | $\equiv (\mu_0 c^2)^{-1}$ | $=$ | 8,854 | $\times 10^{-12}$ | $\mathrm{F \cdot m^{-1}}$ | permittivité diélectrique du vide, |
| $K$ | $\equiv e^2/(4\pi\epsilon_0)$ | $\approx$ | 230,7 | $\times 10^{-30}$ | $\mathrm{J \cdot m}$ | constante de la loi de Coulomb |
| $\alpha$ | $\equiv K/(\hbar c)$ | $\approx$ | 7,297 | $\times 10^{-3}$ | – | constante de structure fine, $\approx 1/137$ |
| $a_0$ | | $\approx$ | 0,529 | $\times 10^{-10}$ | m | rayon de Bohr. |

# A Introduction

Le but de cette partie est de rappeler quelques résultats fondamentaux nécessaires pour la suite.

## A.I Généralités sur le mouvement

**1** Écrire la force subie par l'électron.

**2** Donner la relation entre l'impulsion $\vec{p}$ et la vitesse $\vec{v}$ en mécanique classique.

**3** On se limite, pour la totalité du problème, à l'étude de trajectoires *bornées*. L'énergie potentielle étant nulle à l'infini, que peut-on dire du signe de l'énergie ?

**4** Montrer que les trois composantes de $\vec{L}$ sont des constantes du mouvement.

**5** Indiquer sans démonstration les conséquences de cette loi de conservation.

**6** Rappeler sans démonstration quelle est la forme des trajectoires obtenues pour le potentiel central de Kepler-Coulomb.

**7** En considérant la dérivée temporelle du viriel $\mathcal{V} = \vec{r} \cdot \vec{p}$, établir la relation qui existe entre les valeurs moyennes de l'énergie cinétique $\langle E_c \rangle$ et de l'énergie potentielle $\langle E_p \rangle$, puis exprimer $\langle E_c \rangle$ et $\langle E_p \rangle$ en fonction de $E$.
*Indication :* On pourra commencer par démontrer que pour une fonction bornée, la valeur moyenne de sa dérivée temporelle est nulle.

**8** On se limite ici au cas des orbites circulaires. Exprimer en fonction de l'énergie $E$ la valeur :
**a)** du rayon $r$ de l'orbite,
**b)** de la vitesse angulaire de rotation $\omega$,
**c)** du moment cinétique $L$.

## A.II Modèle de Bohr (On ne considère ici que des orbites circulaires)

Le raisonnement présenté par N. Bohr dans son article historique de 1913 est fondé sur les trois hypothèses suivantes :
- l'existence de niveaux d'énergie quantifiés, repérés par un nombre quantique entier $n$ ;
- la relation de Planck-Einstein $\Delta E = \hbar\omega$, entre la fréquence $\omega$ du rayonnement émis et la diminution d'énergie $\Delta E$ qui en résulte ;
- le principe de correspondance, selon lequel, à la limite où les niveaux d'énergie deviennent très proches, on doit retrouver la mécanique classique.

**1** Indiquer qualitativement quel phénomène électromagnétique se produit lorsqu'une charge effectue un mouvement classique de rotation circulaire uniforme.

**2** Soit $E(n)$ l'énergie quantifiée du niveau $n$. En appliquant les hypothèses ci-dessus à la transition radiative ($n \to n-1$) pour les grandes valeurs de $n$, établir l'expression de $\mathrm{d}E(n)/\mathrm{d}n$ en fonction de $E(n)$. En déduire, à une constante d'intégration près, la dépendance des niveaux d'énergie par rapport à $n$.

**3** On prend comme une donnée de l'expérience la formule de Balmer décrivant les longueurs d'onde $\lambda$ des transitions observables, $n$ et $n'$ étant deux entiers naturels :

$$\lambda_{n,n'}^{-1} = \mathcal{R}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right) , \tag{A.1}$$

En déduire l'expression de la constante de Rydberg $\mathcal{R}$. Préciser sa valeur numérique en $\mathrm{cm}^{-1}$.

**4** Montrer que le rayon, l'énergie, la vitesse, la vitesse angulaire de rotation et le moment cinétique de l'électron sur l'orbite de Bohr de nombre quantique $n$ valent :

$$a_n = n^2\, a_0 \ , \quad E_n = -\frac{E_0}{2\,n^2} \ , \quad v_n = \frac{v_0}{n} \ , \quad \omega_n = \frac{\omega_0}{n^3} \ , \quad L_n = n\,L_0 \ , \tag{A.2}$$

et préciser l'expressions des constantes $a_0$, $E_0$, $v_0$, $\omega_0$ et $L_0$, qui constituent « le système d'unités naturelles » de la physique atomique, en fonction des constantes fondamentales.

**5** On complète ce système d'unité en prenant $e = |q|$ comme unité de charge.

**a)** Montrer que ce choix impose de donner à $4\pi\epsilon_0$ la valeur numérique 1.

**b)** En déduire la valeur littérale et numérique des unités atomiques de champ électrique $F_0$ et de champ magnétique $B_0$.

**c)** Quelle est la valeur numérique de la vitesse de la lumière dans le système d'unités atomiques ? On pourra utiliser la constante de structure fine $\alpha$. En déduire la valeur numérique de $\mu_0$ dans ce système.

## B La symétrie additionnelle du problème de Kepler-Coulomb

Le fait que *toutes* les trajectoires d'énergie négative soient des courbes fermées traduit l'existence d'un degré de symétrie plus élevé que la simple invariance par rotation. C'est cette symétrie que nous allons caractériser ici en mettant en évidence les quantités conservées spécifiques du potentiel en $1/r$. Elle nous servira ultérieurement pour décrire certains aspects du couplage de l'atome avec des champs électriques et magnétiques.

### B.I Vecteur de Laplace

**1** Montrer la relation cinématique (indépendante de la forme du potentiel d'interaction) :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\,\vec{u}_r = \frac{\vec{L}}{mr^2} \wedge \vec{u}_r \ . \tag{B.1}$$

**2** En déduire que, dans le cas du potentiel en $1/r$, le vecteur de Laplace (ou de Runge-Lenz) :

$$\vec{\mathcal{A}} = \frac{\vec{L} \wedge \vec{p}}{mK} + \vec{u}_r \tag{B.2}$$

est une constante du mouvement.

**3** Évaluer $\vec{L} \cdot \vec{\mathcal{A}}$, et indiquer l'orientation du vecteur $\vec{\mathcal{A}}$ par rapport au plan de la trajectoire.

**4** On suppose que l'axe $Oz$ est aligné selon la direction de $\vec{L}$, et l'axe $Ox$ selon $\vec{\mathcal{A}}$. En formant $\vec{r} \cdot \vec{\mathcal{A}}$ et en utilisant les coordonnées polaires $(r, \varphi)$ dans le plan $xOy$, retrouver l'équation de la trajectoire. Quelle est alors l'interprétation géométrique de $\mathcal{A}$ ?

**5** Évaluer le carré scalaire $\vec{\mathcal{A}}^2$. En déduire la relation qui lie $\mathcal{A}$, $L$ et $E$. Quelles sont les valeurs possibles de $\mathcal{A}^2$ dans l'hypothèse de la question A.I.3 ?

**6** Que vaut $\vec{\mathcal{A}}$ pour une orbite circulaire ? Que dire de la trajectoire si $\vec{L} = \vec{0}$ ?

**7** En définitive, combien existe-t-il de constantes du mouvement indépendantes ? Commentaire ?

**8** Représenter graphiquement une trajectoire, et placer les vecteurs $\vec{L}$ et $\vec{\mathcal{A}}$ sur le dessin.

**9** Déterminer les demi-axes $a$ et $b$ de la trajectoire en fonction de $L$ et de $\mathcal{A}$. En déduire que l'énergie d'une trajectoire est déterminée par la demi-longueur du grand axe $a$, indépendamment de $b$.

**10** En utilisant la loi des aires, obtenir l'expression de la période de révolution $T$. Montrer que pour une énergie donnée elle est indépendante de $L$. *Indication* : la surface de la trajectoire est $\pi ab$.

**11** Montrer que $T$ peut s'exprimer en fonction de $a$ seulement. Comment s'appelle la relation obtenue ?

**12** On définit le « paramètre d'action » $I$ par l'identité $I = \sqrt{mK^2/(-2E)}$ . Donner son expression en termes des grandeurs $L$ et $\mathcal{A}$.

**13** Vérifier (sans chercher à l'établir) la relation :

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{\mathrm{d}E(I)}{\mathrm{d}I} \ . \tag{B.3}$$

Montrer que la cohérence de cette expression avec l'hypothèse du § A.II.2 conduit à la « condition de quantification » $I = n\hbar$.

## B.II Valeur moyenne de $\vec{r}$ et des puissances de $r$

**1** Évaluer $\langle\vec{p}\rangle$, et en déduire $\langle\vec{u}_r\rangle = \vec{\mathcal{A}}$. En déduire aussi la relation qui lie $\langle(\vec{r}\cdot\vec{p})\vec{p}\rangle$ et $\langle p^2\vec{r}\rangle$.

**2** Par des arguments de symétrie, montrer que la valeur moyenne du rayon vecteur $\langle\vec{r}\rangle$ est non nulle et est colinéaire avec $\vec{\mathcal{A}}$.

**3** Établir la relation, dite « remplacement de Pauli » (*W.E. Pauli, 1926*) :

$$\langle\vec{r}\rangle = \frac{3K}{-4E}\,\vec{\mathcal{A}}\,. \tag{B.4}$$

*Indication* : calculer la dérivée temporelle de $r^2\,\vec{p}$, et en utilisant le résultat de la question 1, montrer que $\langle 4\,E_c\vec{r}\rangle = -\langle E_p\vec{r}\rangle = K\langle\vec{u}_r\rangle$, puis utiliser la conservation de l'énergie.

**4** Nous aurons plus tard besoin de la valeur moyenne des puissances de $r$. Établir à partir des questions qui précèdent l'expression des valeurs moyennes suivantes :

$$\langle r\rangle = \frac{1}{C}\,\frac{3I^2-L^2}{2}\,, \qquad \langle\frac{1}{r}\rangle = \frac{C}{I^2}\,, \qquad \langle\frac{1}{r^2}\rangle = \frac{C^2}{I^3\,L}\,. \tag{B.5}$$

Préciser l'expression littérale de la constante $C$. Vérifier que sa valeur numérique dans le système international est $C = 2{,}1\times10^{-58}$.

*Indication* : la première formule s'obtient en utilisant le remplacement de Pauli pour écrire $\langle\vec{r}\cdot\vec{\mathcal{A}}\rangle$. Les deux suivantes résultent de relations générales établies au A.I ; pour la troisième, on pourra utiliser le lien qui existe entre $1/r^2$ et $\mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}t$.

Dans la suite du problème, on pourra utiliser les valeurs moyennes suivantes, admises sans démonstration :

$$\langle r^2\rangle = C^2\,I^2\,\frac{5I^2-3L^2}{2}\,, \qquad \langle\frac{1}{r^3}\rangle = \frac{C^3}{I^3\,L^3}\,, \qquad \langle\frac{1}{r^4}\rangle = C^4\,\frac{3I^2-L^2}{2I^5\,L^5}\,. \tag{B.6}$$

## B.III Vecteur de Laplace réduit et générateurs de Pauli

(*introduits par W.E. Pauli dans son article historique de 1926*)

**1** Pour ce qui suit, il est commode de faire un changement d'échelle sur le vecteur de Laplace, en posant :

$$\vec{A} = I\,\vec{\mathcal{A}} \tag{B.7}$$

**a)** Justifier le fait que le « vecteur de Laplace réduit » $\vec{A}$ soit encore une constante du mouvement. Quelle est sa dimension ?

**b)** Donner la nouvelle expression de $I$ et de $E$ en fonction de $L$, $A$ et des constantes $m$ et $K$.

**2** Montrer que pour un vecteur constant $\vec{u}$ quelconque :

$$\{(\vec{L}\cdot\vec{u}),\vec{p}\} = \vec{p}\wedge\vec{u} \quad \text{et de même} \quad \{(\vec{L}\cdot\vec{u}),\vec{r}\} = \vec{r}\wedge\vec{u}\,. \tag{B.8}$$

*Indication* : utiliser les propriétés du produit mixte pour mettre $\vec{L}\cdot\vec{u}$ sous une forme où l'évaluation du gradient est élémentaire.

**3** En déduire le crochet de Poisson (pour $\vec{u}$ et $\vec{v}$ constants quelconques) :

$$\{(\vec{L}\cdot\vec{u}),\vec{L}\} = \vec{L}\wedge\vec{u} \quad \text{et} \quad \{(\vec{L}\cdot\vec{u}),(\vec{L}\cdot\vec{v})\} = (\vec{u}\wedge\vec{v})\cdot\vec{L}\,. \tag{B.9}$$

*Indication* : utiliser la relation de Jacobi, puis le produit mixte pour la seconde identité.

Cette propriété, qui résulte de la structure même du groupe $SO_3$ des rotations de l'espace, constitue la **définition** générale d'un **moment cinétique**.

On *admettra* (calcul laborieux mais sans difficulté de principe) que les crochets de Poisson pour $\vec{A}$ sont donnés par des relations très analogues :

$$\{\vec{L}\cdot\vec{u},\vec{A}\cdot\vec{v}\} = (\vec{u}\wedge\vec{v})\cdot\vec{A} \quad \text{et} \quad \{\vec{A}\cdot\vec{u},\vec{A}\cdot\vec{v}\} = (\vec{u}\wedge\vec{v})\cdot\vec{L}\,. \tag{B.10}$$

**4** On introduit les deux générateurs de Pauli : $\vec{J}_1 = (\vec{L} + \vec{A})/2$ et $\vec{J}_2 = (\vec{L} - \vec{A})/2$.
**a)** En utilisant exclusivement les relations (B.9) et (B.10), montrer que $\vec{J}_1$ et $\vec{J}_2$ vérifient les relations caractéristiques d'un moment cinétique.
**b)** Vérifier de même que les crochets de Poisson des composantes de $\vec{J}_1$ avec celles de $\vec{J}_2$ sont systématiquement nuls.
**c)** Exprimer l'énergie en fonction de $\vec{J}_1$ et de $\vec{J}_2$, ainsi que des constantes fondamentales. Montrer que l'on peut l'écrire aussi en fonction de $\vec{J}_1$ ou de $\vec{J}_2$ seulement. En déduire que ces deux moments cinétiques sont des constantes du mouvement.
**d)** Montrer que $J_1 = J_2 = I/2$.

# C Effets perturbatifs

Différents effets physiques peuvent affecter le mouvement de Kepler, en introduisant des corrections au potentiel $U(r)$. Ces corrections, statiques ou lentement variables, tant quelles restent faibles, vont simplement induire une évolution lente des orbites. Cette évolution est dite « séculaire » dans la mesure où elle est négligeable à l'échelle d'une révolution (échelle annuelle dans l'image planétaire), mais ne l'est plus à des échelles de temps plus importantes. Il s'ensuit que les variables dynamiques $\vec{L}$ et $\vec{A}$ ne seront plus exactement des constantes.

Pour étudier cette évolution, on considère des valeurs moyennes prises sur un temps $\tau$ tel que $T \ll \tau \ll T_s$, où $T$ est la période non perturbée, et $T_s$ l'échelle de temps de l'évolution séculaire. A cette échelle de temps, l'évolution est régie par la perturbation $V = \mathcal{H} - \mathcal{H}_0$, où $\mathcal{H}_0$ est le hamiltonien non perturbé et $\mathcal{H}$ le hamiltonien total. On peut montrer qu'à l'ordre le plus bas, l'évolution séculaire de chaque constante du mouvement non perturbé $G$ est donnée par :

$$\left.\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t}\right|_{\text{sec}} = \{G, \langle V \rangle\} = \{G, W\} \,, \tag{C.1}$$

où la valeur moyenne $W = \langle V \rangle$ est évaluée sur le mouvement *non perturbé*.

## C.I Champs électrique et magnétique extérieurs (*W.E. Pauli, 1926*)

On se propose d'appliquer la méthode exposée ci-dessus pour décrire l'interaction d'un atome d'hydrogène classique avec des champs électrique ou magnétique $\vec{F}$ et $\vec{B}$ supposés uniformes et constants, et suffisamment faibles pour pouvoir être traités en perturbation.

**1** En comparant les ordres de grandeur, dans le cadre du modèle de Bohr, des forces dues à la perturbation et de la force de Coulomb, discuter les conditions pour que les champs $\vec{F}$ et $\vec{B}$ puissent être considérés comme faibles. On exprimera ces conditions en termes de $n$, $F_0$ et $B_0$.

**2** On rappelle qu'en mécanique classique, une distribution de charge $\rho(\vec{r})$ et de masse $\mu(\vec{r})$, telle que le rapport $\rho/\mu$ soit indépendant de la position $\vec{r}$, animée d'un mouvement de rotation quelconque, est dotée d'un moment magnétique $\vec{\mathcal{M}}$ proportionnel à son moment cinétique $\vec{L}$ :

$$\vec{\mathcal{M}} = \gamma\, \vec{L} \qquad \text{où} \quad \gamma = \frac{Q}{2M} \,, \tag{C.2}$$

où $\gamma$ est appelé *facteur gyromagnétique*, $Q$ et $M$ étant respectivement la charge et la masse totales. En déduire l'expression de l'énergie potentielle d'interaction $W_m$ d'un atome d'hydrogène avec un champ magnétique $\vec{B}$ uniforme permanent.

**3** Comment s'écrit l'énergie potentielle d'interaction de l'atome avec un champ électrique $\vec{F}$ uniforme et constant ?

**4** En déduire l'expression de l'énergie d'interaction électrique moyenne $W_e$ en fonction du vecteur $\vec{A}$.

**5** Supposons que l'atome interagit simultanément avec un champ électrique et un champ magnétique.
**a)** Montrer que l'on peut mettre la perturbation moyenne sous la forme :

$$W(\vec{L},\vec{A}) = \vec{\Omega}_B \cdot \vec{L} + \vec{\Omega}_F \cdot \vec{A} \ , \tag{C.3}$$

et préciser l'expression des deux vecteurs rotation $\vec{\Omega}_B$ et $\vec{\Omega}_F$.
**b)** En déduire les équations d'évolution séculaire de $\vec{L}$ et de $\vec{A}$.
**c)** Donner l'ordre de grandeur des fréquences $\Omega_B/2\pi$ et $\Omega_F/2\pi$ pour $n = 25$, $F = 3\,\mathrm{kV}\cdot\mathrm{m}^{-1}$ et $B = 0{,}1$ T. Les comparer avec la fréquence $\omega/2\pi$ du mouvement keplerien.
**d)** Vérifier que la variable d'action $I$ n'est pas affectée par le mouvement séculaire.

**6** Dans le cas d'un champ $\vec{B}$ seul, montrer que l'on retrouve la précession de Larmor usuelle. Représenter sur un schéma l'évolution de $\vec{L}$ et de $\vec{A}$.

**7** On considère ici le cas du champ électrique $\vec{F}$ seul.
**a)** Comment s'écrivent les équations du mouvement de $\vec{L}$ et de $\vec{A}$ ?
**b)** On suppose maintenant — ainsi que pour **c)** et **d)** ci-dessous — que $\vec{F} \propto \vec{u}_x$ et $\vec{L} \propto \vec{u}_z$. Montrer que la trajectoire reste plane et que deux des composantes de $\vec{A}$ restent constantes.
**c)** En utilisant les équations d'évolution de la question **a)**, écrire, puis résoudre le système d'équations différentielles régissant l'évolution de $L_z$ et de la composante variable de $\vec{A}$. Représenter graphiquement l'évolution temporelle de $\vec{A}$.
**d)** Dessiner enfin l'allure de la trajectoire électronique à différents instants convenablement choisis.

**8** On considère maintenant des champs $\vec{B}$ et $\vec{F}$ simultanés, de directions arbitraires. Montrer que l'utilisation des vecteurs de Pauli $\vec{J}_1$ et $\vec{J}_2$ (*cf.* B.III.4) permet de découpler les équations du mouvement. Préciser les vecteurs rotations $\vec{\Omega}_1$ et $\vec{\Omega}_2$ correspondants.

**9** On suppose que les champs $\vec{B}$ et $\vec{F}$ sont lentement variables. Grâce au découplage, on peut raisonner sur un seul des deux vecteurs $\vec{J}_1$ ou $\vec{J}_2$, en omettant les indices. On note $\vec{\Omega} = \Omega\,\vec{u}$ et on suppose que le vecteur unitaire $\vec{u}$ évolue lentement. On se propose de montrer que $J_{/\!/} = \vec{J}\cdot\vec{u}$ est un « invariant adiabatique », c'est à dire qu'il est quasi-constant avec une très bonne approximation.
**a)** Montrer que la norme $J$ reste constante, quelle que soit l'évolution de $\vec{\Omega}$.
**b)** Justifier l'identité $\mathrm{d}\vec{u}/\mathrm{d}t = \vec{\omega}\wedge\vec{u}$, et exprimer $\mathrm{d}J_{/\!/}/\mathrm{d}t$ en fonction de $\vec{J}_\perp = \vec{J} - J_{/\!/}\,\vec{u}$, $\vec{\omega}$ et $\vec{u}$.
**c)** Montrer que la valeur moyenne (sur une période du mouvement de précession) de $\vec{J}_\perp$ est d'ordre $\omega$ et conclure.
**d)** Quand l'évolution de $\vec{\Omega}$ est-elle « lente » ? Décrire qualitativement le mouvement de $\vec{J}$.

## C.II États de Rydberg du Lithium *(N. Bohr, 1923)*

La structure électronique des éléments alcalins (1re colonne de la classification périodique) est formée d'un « cœur » ionique de charge $+e$, relativement petit et isotrope, analogue à un atome de gaz rare, et d'un électron périphérique plus faiblement lié. Lorsque cet électron est excité dans des états de $n = 10$ ou plus (états de Rydberg), le potentiel « vu » par l'électron est très proche de celui de Kepler, et le spectre proche de celui de l'hydrogène. Il subsiste néanmoins des corrections dues à la structure du cœur qui viennent modifier le potentiel d'interaction $U(r)$.

Nous nous plaçons dans tout ce paragraphe dans un cadre *semi-classique* où $I = n\hbar$ et $L = \ell\hbar$. Nous nous intéressons aux états de Rydberg de faible moment angulaire soit : $n \geqslant 10 \gg \ell \in [0{,}5]$.

**1** Soit $R$ le rayon caractéristique du cœur. En calculant la distance minimale s'approche d'une trajectoire de $L$ et $I$ donnés, donner la condition pour que l'orbite ne pénètre pas dans le cœur. Application numérique avec $R = 70$ pm pour le cœur héliumoïde du Lithium $Li^+$ : à partir de quelle valeur de $\ell$ les effets liés à la pénétration de l'électron dans le cœur peuvent-ils être négligés ?

On se place dans ce cadre pour ce qui suit. Il subsiste néanmoins une correction due à l'interaction *à distance* entre le cœur atomique et l'électron périphérique, que nous allons modéliser.

**2** On suppose que le champ électrostatique $\vec{E}$ créé par l'électron induit dans le cœur un dipôle électrique $\vec{d} = \epsilon_0 \alpha_D \vec{E}$. On rappelle que, dans ce cas, l'énergie d'interaction du dipôle avec le champ s'écrit : $V_{pol} = -\vec{d} \cdot \vec{E}/2$.

**a)** Donner la dimension et l'ordre de grandeur de la polarisabilité dipolaire $\alpha_D$.

**b)** Montrer que cet effet de polarisation se traduit par un potentiel d'interaction additionnel de la forme :

$$V_{pol}(r) = -\frac{K'}{r^4} \ . \tag{C.4}$$

et donner la valeur littérale de la constante $K'$. Quel est son ordre de grandeur ?

**3** Nous allons, dans cette question et la suivante, étudier le déplacement des niveaux d'énergie quantifiés $E_n$ sous l'effet de la perturbation $W = \langle V_{pol} \rangle$. Ce déplacement résulte de la prise en compte de $W$ dans le hamiltonien, et s'écrit donc $\delta E = \langle W \rangle$, évalué dans l'état $(n,\ell)$ considéré.

**a)** Comment s'écrit le déplacement énergétique du niveau d'énergie $E_n$ en fonction de $n$ et $\ell$ ?

**b)** En 1885, Rydberg a proposé l'expression suivante des fréquences rayonnées par les atomes alcalins :

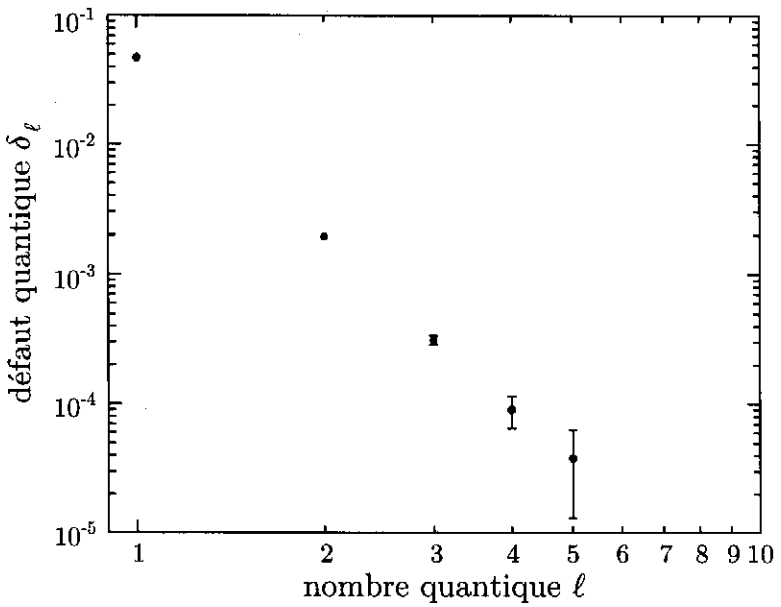
$$\frac{\Omega_{n,n'}}{2\pi} = c\mathcal{R}\left(\frac{1}{(n-\delta)^2} - \frac{1}{(n'-\delta')^2}\right) \ , \tag{C.5}$$

où les « défauts quantiques » $\delta$ et $\delta'$ sont essentiellement fonction de $\ell$ pour $\ell \ll n$.

En faisant un développement limité en $\delta/n \ll 1$, faire le lien avec la question précédente, et en déduire l'expression de $\delta$ en fonction de $\ell$, $\alpha_D$ et $a_0$.

| | $\ell$ | $\delta_\ell$ |
|---|---|---|
| S | 0 | 0,400 |
| P | 1 | 0,047 18 |
| D | 2 | 0,001 95 |
| F | 3 | 0,000 31 |
| G | 4 | 0,000 090 |
| H | 5 | 0,000 038 |

Fig. C.1 – *Valeurs expérimentales approchées des défauts quantique du lithium en fonction du nombre quantique $\ell$.*




**4** On donne sur la figure C.1 les valeurs de $\delta$ mesurées sur le lithium pour $n$ assez grand, ainsi que leur représentation graphique pour $\ell \in [1, \ldots 5]$ en échelle log–log (décimal).

**a)** Vérifier à l'aide des données que $\delta$ varie comme $\ell^s$ et déterminer la valeur de $s$.

**b)** Comparer avec la valeur attendue. Comment peut-on interpréter les déviations observées ?

**c)** Obtenir une valeur approchée de $\alpha_D$, et comparer avec l'ordre de grandeur attendu.

**d)** Pourquoi le cas $\ell = 0$ ne figure-t-il pas sur ce diagramme ?

**5** Que peut-on dire de l'évolution séculaire de $\vec{L}$ ? Montrer que les décalages en énergie résultant de l'effet de polarisation « correspondent » aux fréquences d'évolution séculaire de $\vec{A}$.

# D Émission spontanée

On se propose dans cette partie d'étudier le rayonnement électromagnétique émis par l'électron dans son mouvement autour du noyau, phénomène appelé « émission spontanée », puis les modifications du mouvement qui en résultent. On utilise pour cela l'approximation semi-classique, valide pour $n$ et $\ell$ grands. Dans cette approche, on traite tous les phénomènes classiquement, et la quantification n'est introduite qu'à la fin des calculs, en utilisant les hypothèses de Bohr (*cf.* question A.II). En outre, on admet avec A. Sommerfeld que le « photon » émis emporte non seulement un quantum d'énergie $\hbar\omega$, mais aussi *un quantum de moment cinétique* $\hbar$.

On s'intéresse dans un premier temps aux orbites circulaires, qui se prêtent à un calcul direct de la puissance rayonnée. Le cas des orbites elliptiques nécessite l'introduction de la force de réaction de rayonnement d'Abraham–Lorentz, que nous traitons ensuite.

## D.I Rayonnement dipolaire

On rappelle l'expression, en coordonnées sphériques, de l'amplitude complexe des champs électrique $\vec{\mathcal{E}}$ et magnétique $\vec{\mathcal{B}}$ rayonnés par un dipôle $\vec{d}$ aligné selon la direction $Oz$ et oscillant à la fréquence angulaire $\omega$, avec une amplitude complexe $\underline{d}$ :

$$\vec{\mathcal{E}} \approx \frac{\underline{d}\, e^{-ikr}}{4\pi\epsilon_0 c^2}\frac{\omega^2}{r}\sin\theta\,\vec{u}_\theta \qquad \text{et} \qquad \vec{\mathcal{B}} \approx \frac{\mu_0\,\underline{d}\, e^{-ikr}}{4\pi c}\frac{\omega^2}{r}\sin\theta\,\vec{u}_\varphi \tag{D.1}$$

Le dipôle et les champs réels sont donnés par :

$$\vec{d}(t) = \Re\mathrm{e}(\underline{d}\, e^{i\omega t}\,\vec{u}_z)\ , \quad \vec{E}(\vec{r},t) = \Re\mathrm{e}(\vec{\mathcal{E}}\, e^{i\omega t}) \quad \text{et} \quad \vec{B}(\vec{r},t) = \Re\mathrm{e}(\vec{\mathcal{B}}\, e^{i\omega t})\ .$$

**1** Quelles sont les approximations faites pour obtenir ces expressions des champs ?

**2** Vérifier que les ordres de grandeur fournis par le modèle de Bohr sont compatibles avec ces hypothèses. *Indication* : exprimer $\lambda_0/2\pi = c/\omega_0$ en fonction de $a_0$ et de $\alpha$.

**3** Comment s'écrit le vecteur Poynting moyen $\langle\vec{\Pi}(\vec{r})\rangle$ en fonction des amplitudes complexes des champs ?

**4** Quelle est, dans cette situation, la puissance moyenne rayonnée $\mathcal{P}$ ?
On donne les intégrales angulaires :

$$\int \sin^2\theta\,\mathrm{d}\Omega = 2\int\cos^2\theta\,\mathrm{d}\Omega = 8\pi/3.$$

## D.II Émission d'un « état circulaire »

On considère que l'électron, sur son orbite circulaire de rayon $a$ décrite à la vitesse angulaire $\omega$, émet le même rayonnement qu'un dipôle tournant $\vec{d} = q\,a\,\vec{u}_r$ . On suppose que le plan de l'orbite est $xOy$.

**1** En supposant que le dipôle est dans la direction de l'axe $Ox$ à $t = 0$, donner l'expression des amplitudes complexes $\underline{d}_1$ de la composante du dipôle selon $Ox$ et de la composante $\underline{d}_2$ du dipôle selon $Oy$.

**2** En déduire que le vecteur de Poynting moyen $\langle\vec{\Pi}\rangle$ est la somme $\langle\vec{\Pi}_1\rangle + \langle\vec{\Pi}_2\rangle$ des vecteurs de Poynting moyens associés à ces deux dipôles.

**3** Exprimer la puissance totale moyenne rayonnée $\mathcal{P}$ en fonction de $a$ et des constantes fondamentales. En déduire que la loi d'évolution de l'énergie mécanique $E$ s'écrit :

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = -\frac{2}{3}\,\alpha^3 E_0\,\omega_0\left(\frac{a_0}{a}\right)^4\ . \tag{D.2}$$

**4** On cherche à résoudre cette équation.

**a)** En supposant que l'énergie varie très lentement, établir l'équation d'évolution séculaire du rayon $a$ de l'orbite.

**b)** Intégrer cette équation et montrer que le résultat est compatible avec l'approximation séculaire.

**5** On peut définir la « durée de vie radiative » de l'état circulaire comme l'intervalle de temps $\tau_n$ nécessaire pour passer de $a = a_n$ à $a = a_{n-1}$.

**a)** Donner l'expression de $\tau_n$ en fonction de l'unité atomique de pulsation $\omega_0$, de $\alpha$ et de $n$.

**b)** AN : évaluer la durée de vie radiative d'un état circulaire de $n = 2$ et de $n = 30$.

**6** Montrer que l'on peut écrire :

$$\tau_n^{-1} = \mathcal{P}_n/\hbar\omega_n \ . \qquad \text{(D.3)}$$

Interpréter ce résultat en relation avec la question A.II.2.

**7** On s'intéresse maintenant au cas général d'une orbite elliptique.

**a)** Montrer que le rayonnement se produit à plusieurs fréquences que l'on précisera.

**b)** Dans une approche semi-classique et à la limite $n \gg 1$, à quoi correspondent ces différentes fréquences ? On pourra s'appuyer sur le diagramme des niveaux d'énergie présenté dans la figure D.1 ci-contre.

**c)** Quelle est, dans ce contexte, la particularité de l'état circulaire mise en évidence à la question précédente ?

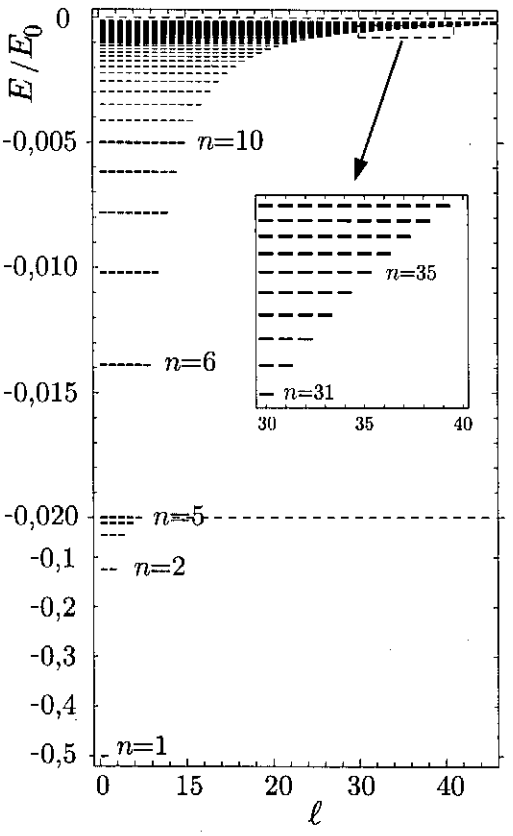



Fig. D.1 – *Les niveaux d'énergie de l'hydrogène, qui seront établis au § E.I. En abscisse, le nombre quantique $\ell$, en ordonnée, l'énergie associée à $n$. Noter le changement d'échelle verticale au niveau de $n = 5$. En insert, un zoom sur les niveaux de Rydberg.*

**d)** Comment pourrait-on généraliser l'équation (D.3) aux orbites elliptiques ? Commentaire ?

## D.III Force de réaction de rayonnement

**1** Une autre approche de la puissance rayonnée est fournie en introduisant la force de réaction de rayonnement d'Abraham-Lorentz, proportionnelle à la dérivée *troisième* de la position :

$$\vec{\mathcal{F}}_{\text{AL}} = m\,\tau_{\text{AL}}\frac{\mathrm{d}^3\vec{r}}{\mathrm{d}t^3} \quad \text{où} \quad \tau_{\text{AL}} = \frac{2}{3}\,\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\, mc^3}\ , \qquad \text{(D.4)}$$

qui rend compte de l'action du champ rayonné par l'électron sur lui-même.

**a)** Vérifier que cette expression a bien la dimension d'une force, et comparer son ordre de grandeur à celui de la force de Coulomb.

**b)** En faisant une intégration par parties, montrer que la puissance moyenne associée à la force de réaction de rayonnement $\vec{\mathcal{F}}_{\text{AL}}$ est proportionnelle à la valeur moyenne du carré de l'accélération $\langle(\mathrm{d}^2\vec{r}/\mathrm{d}t)^2\rangle$ (formule de Larmor). Retrouver ainsi l'expression de la puissance rayonnée $\mathcal{P}$ pour le mouvement circulaire obtenue à la question D.II.3

**2** En utilisant les expressions établies ou admises au B.II, calculer la puissance moyenne rayonnée $\mathcal{P}_{n,\ell}$ sur une orbite elliptique de paramètres $I = n\hbar$ et $L = \ell\hbar$. Comparer cette puissance à celle rayonnée sur l'orbite circulaire de même énergie.

**3** L'expression de la puissance rayonnée obtenue à la question précédente ne permet pas de déduire facilement la durée de vie $\tau_{n,\ell}$ de l'orbite elliptique de nombres quantiques $n$ et $\ell$. On peut en revanche y accéder en considérant la variation temporelle du moment cinétique de l'électron.

**a)** Calculer le couple moyen $\langle\vec{\Gamma}\rangle$ exercé sur l'électron par la force $\vec{\mathcal{F}}_{\text{AL}}$.

*Indication* : En considérant la valeur moyenne de $\mathrm{d}(\vec{r}\wedge\dot{\vec{r}})/\mathrm{d}t$, montrer que $\langle\vec{\Gamma}\rangle \propto \langle\vec{L}/r^3\rangle$.

**b)** En déduire l'équation donnant l'évolution séculaire de $\vec{L}$.

**4** Justifier par un argument semi-classique l'égalité (approchée) (*Marxer et Spruch, 1991*) :

$$\tau_{n,\ell}^{-1} = \frac{|\langle\Gamma_{n,\ell}\rangle|}{\hbar} \ . \tag{D.5}$$

**5** En déduire l'expression de la durée de vie d'un état correspondant à une orbite elliptique. Retrouve-t-on celle de l'état circulaire ? Commentaire ?

**6** En combinant les équations d'évolution obtenues en 2 et 3 avec celle de B.I.5, étudier l'évolution séculaire de $\vec{\mathcal{A}}$. Commentaire ?

**7** Dans le spectre de certains nuages intergalactiques principalement composés d'hydrogène, on observe une contribution très élevée des transitions où $n$ diminue seulement d'une unité, sous la forme d'une cascade $n \to n-1 \to n-2 \to \cdots \to n-p$, où $n \sim 200$ et $p \sim 20$.

**a)** En quoi cette observation est-elle *a priori* surprenante ?

**b)** En s'appuyant sur les questions précédentes et sur les observations de la question D.II.7, proposer une interprétation de ce phénomène. On pourra à nouveau utiliser le diagramme des niveaux proposé à la question D.II.

## E L'atome d'hydrogène en mécanique quantique

On se propose ici de reprendre certains des résultats précédents dans le cadre formel de la mécanique quantique, plus rigoureux que le modèle semi-classique utilisé jusqu'ici. Nous verrons notamment que la plupart des résultats établis précédemment dans le cadre classique subsistent malgré l'abandon de la notion de trajectoire. Nous utiliserons le formalisme des générateurs de Pauli pour établir de façon rigoureuse le spectre de l'atome d'hydrogène, puis pour mettre en évidence des états « quasi-classiques » et étudier leur réalisation expérimentale.

### Quelques rappels et précisions

- Nous utiliserons la notation $\widehat{G}$ pour représenter l'opérateur quantique (appelé « observable ») associé à la grandeur classique $G$. À titre d'exemple fondamental, le hamiltonien quantique est obtenu à partir de sa version classique :

$$\mathcal{H}_0 = \vec{p}^{\,2}/2m - K/r \qquad \to \qquad \widehat{H}_0 = \widehat{\vec{p}}^{\,2}/2m - K/\widehat{r} \ . \tag{E.1}$$

- Les crochets de Poisson sont remplacés par les commutateurs, notés $\left[\widehat{A},\widehat{B}\right] = \widehat{A}\widehat{B} - \widehat{B}\widehat{A}$.
- On a notamment les relations de commutation canoniques :

$$[\widehat{r}_j, \widehat{p}_k] = i\hbar\,\delta_{jk} \quad \text{pour} \quad j,k \in (x,y,z)$$

où $\delta_{jk}$ est le symbole de Kronecker, qui vaut 1 si $j=k$ et 0 sinon.
- Il en résulte que les commutateurs vérifient exactement les mêmes relations (8), (9), (10) et (11) que les crochets de Poisson, et on démontre de même les relations analogues à (4) :

$$\left[\widehat{\vec{r}}, f(\widehat{\vec{p}})\right] = i\hbar\frac{\partial f(\widehat{\vec{p}})}{\partial\widehat{\vec{p}}} \quad \text{et} \quad \left[\widehat{\vec{p}}, g(\widehat{\vec{r}})\right] = -i\hbar\frac{\partial g(\widehat{\vec{r}})}{\partial\widehat{\vec{r}}} \ , \tag{E.2}$$

valables pour toutes fonctions $f$ et $g$ scalaires, respectivement indépendantes de $\widehat{\vec{r}}$ et de $\widehat{\vec{p}}$.

– On définit la valeur moyenne de $\widehat{G}$ dans l'état $|\psi\rangle$ par :

$$\langle \widehat{G} \rangle_\psi = \langle \psi | \widehat{G} | \psi \rangle$$

– Un moment cinétique est *par définition* un opérateur vectoriel $\widehat{\vec{J}}$ vérifiant les relations de commutation :

$$[\widehat{J}_x, \widehat{J}_y] = i\hbar\, \widehat{J}_z \quad \text{et celles déduites des permutations circulaires de } (x, y, z)\ , \tag{E.3}$$

ou de façon équivalente $\widehat{\vec{J}} \wedge \widehat{\vec{J}} = i\hbar \widehat{\vec{J}}$. En outre, la diagonalisation simultanée de $\widehat{J}^2$ et d'une composante $\widehat{J}_z$ définit des états notés $|j, m\rangle$, où les nombres quantiques $j \geqslant 0$ et $m \in [-j, j]$ sont simultanément entiers ou demi-entiers, et vérifient :

$$\widehat{J}^2 |j, m\rangle = j(j+1)\, \hbar^2\, |j, m\rangle \quad \text{et} \quad \widehat{J}_z |j, m\rangle = m\, \hbar\, |j, m\rangle\ . \tag{E.4}$$

## E.I La symétrie du problème de Kepler en mécanique quantique

Les propriétés de symétrie liées au vecteur de Laplace peuvent être mise à profit en mécanique quantique, et permettent notamment d'obtenir les états stationnaires de l'atome d'hydrogène de façon purement algébrique, sans écrire l'équation de Schrödinger (*W.E. Pauli, 1926*).
On va dans un premier temps (questions 1 et 2) établir des relations fondamentales et intéressantes pour la suite. De nombreuses relations de commutation sont des pendants quantiques exacts des crochets de Poisson obtenus au B.III, et on les admettra donc sans démonstration à la question (3). Les résultats spécifiquement quantiques seront ensuite dégagés dans les questions (4) et (5).

**1** *Moment cinétique*

**a)** Pourquoi le moment cinétique $\widehat{\vec{L}}$ est-il indifféremment donné par $\widehat{\vec{L}} = \widehat{\vec{r}} \wedge \widehat{\vec{p}}$ ou $\widehat{\vec{L}} = -\widehat{\vec{p}} \wedge \widehat{\vec{r}}$ ? Vérifier à l'aide du produit mixte que $\widehat{\vec{L}} \cdot \widehat{\vec{r}} = \widehat{\vec{r}} \cdot \widehat{\vec{L}} = 0$ et de même $\widehat{\vec{L}} \cdot \widehat{\vec{p}} = \widehat{\vec{p}} \cdot \widehat{\vec{L}} = 0$.

**b)** En utilisant les relations sur les produits et (E.2), montrer que :

$$[\widehat{\vec{L}} \cdot \vec{u}, \widehat{\vec{r}}] = i\hbar\, \widehat{\vec{r}} \wedge \vec{u} \quad \text{et de même} \quad [\widehat{\vec{L}} \cdot \vec{u}, \widehat{\vec{p}}] = i\hbar\, \widehat{\vec{p}} \wedge \vec{u}\ . \tag{E.5}$$

**c)** On pourrait montrer – *et nous admettrons* – que pour toute fonction vectorielle $\widehat{\vec{V}}$ de $\widehat{\vec{r}}$ et de $\widehat{\vec{p}}$, on a la relation analogue :

$$[\widehat{\vec{L}} \cdot \vec{u}, \widehat{\vec{V}}] = i\hbar\, \widehat{\vec{V}} \wedge \vec{u}\ . \tag{E.6}$$

L'application de cette identité à $\widehat{\vec{L}}$ lui-même confirme qu'il vérifie les relations de commutation caractéristiques d'un moment cinétique.
En déduire que :

$$[\widehat{\vec{L}}^2, \widehat{\vec{V}}] = i\hbar\, (\widehat{\vec{V}} \wedge \widehat{\vec{L}} - \widehat{\vec{L}} \wedge \widehat{\vec{V}})\ . \tag{E.7}$$

**d)** Quelle est la définition quantique d'une « constante du mouvement » $\widehat{C}$ ? Montrer que cela équivaut à la relation $[\widehat{C}, \widehat{H}] = 0$ où $\widehat{H}$ est le hamiltonien.

**e)** Montrer que pour le hamiltonien $\widehat{H}_0$ donné par l'équation (E.1), $\widehat{\vec{L}}$ est une constante du mouvement. *Indication* : à l'aide des résultats précédents, montrer que $[\widehat{\vec{L}}, \widehat{\vec{p}}^2] = [\widehat{\vec{L}}, \widehat{\vec{r}}^2] = [\widehat{\vec{L}}, 1/\widehat{r}] = 0$.

**2** *Vecteur de Laplace*

**a)** Justifier la définition suivante du vecteur de Laplace en mécanique quantique :

$$\widehat{\vec{\mathcal{A}}} = \left( \frac{\widehat{\vec{L}} \wedge \widehat{\vec{p}} - \widehat{\vec{p}} \wedge \widehat{\vec{L}}}{2mK} + \frac{\widehat{\vec{r}}}{\widehat{r}} \right)\ . \tag{E.8}$$

**b)** Vérifier que l'on a toujours $\widehat{\vec{L}} \cdot \widehat{\vec{\mathcal{A}}} = \widehat{\vec{\mathcal{A}}} \cdot \widehat{\vec{L}} = 0$.

**c)** Montrer que le vecteur de Laplace $\widehat{\vec{\mathcal{A}}}$ est une constante du mouvement. *Indication* : On admettra que :

$$\left[\frac{\widehat{\vec{p}}^2}{2m}, \widehat{\vec{u}_r}\right] = \frac{1}{2mr^2}\left[\widehat{\vec{L}}^2, \widehat{\vec{u}_r}\right] \tag{E.9}$$

et on calquera autant que possible la suite du calcul sur le calcul classique correspondant (§ B.I.2).

**3** *Vecteur de Laplace réduit et générateurs de Pauli*

On admet maintenant l'ensemble des résultats quantiques analogues à ceux de la partie B.III :

- On définit le vecteur de Laplace réduit par :

$$\widehat{\vec{A}} = \widehat{I}\,\widehat{\vec{\mathcal{A}}} \qquad \text{où} \qquad \widehat{I} = \left(-2\,\widehat{H}_0/mK^2\right)^{-1/2}, \tag{E.10}$$

  l'opérateur $\widehat{I}$ étant défini par la quantité correspondante dans chaque niveau d'énergie.
- Relations de commutation :

$$[\widehat{\vec{L}}\cdot\vec{u}, \widehat{\vec{A}}\cdot\vec{v}] = i\hbar\,(\vec{u}\wedge\vec{v})\cdot\widehat{\vec{A}}\,, \tag{E.11}$$

$$[\widehat{\vec{A}}\cdot\vec{u}, \widehat{\vec{A}}\cdot\vec{v}] = i\hbar\,(\vec{u}\wedge\vec{v})\cdot\widehat{\vec{L}}\,, \tag{E.12}$$

- Les générateurs $\widehat{\vec{J}}_1 = (\widehat{\vec{L}} + \widehat{\vec{A}})/2$ et $\widehat{\vec{J}}_2 = (\widehat{\vec{L}} - \widehat{\vec{A}})/2$ sont des moments cinétiques qui commutent.
- L'évaluation du carré de $\widehat{\vec{\mathcal{A}}}$ conduit à la relation :

$$\widehat{I}^2 = \frac{mK^2}{-2\,\widehat{H}_0} = (\widehat{L}^2 + \widehat{A}^2 + \hbar^2)\,. \tag{E.13}$$

- On a l'identité entre opérateurs :

$$\frac{\widehat{\vec{r}}\cdot\widehat{\vec{\mathcal{A}}} + \widehat{\vec{\mathcal{A}}}\cdot\widehat{\vec{r}}}{2} = \widehat{r} - \frac{\widehat{L}^2 + \frac{3}{2}\hbar^2}{mK}\,. \tag{E.14}$$

**a)** Quelle est, qualitativement, l'origine du $\hbar^2$ dans les deux équations ci-dessus ? Comment le principe de correspondance se manifeste-t-il ?

**b)** Montrer que l'on a encore $\widehat{J}_1^2 = \widehat{J}_2^2$, et relier cette valeur à celle de $\widehat{I}$.

**4** *Spectre de l'hydrogène*

**a)** Déduire ce qui précède que l'on peut diagonaliser simultanément $\widehat{H}_0$, $\widehat{J}_1^2$, $\widehat{J}_2^2$, $\widehat{\vec{J}}_1\cdot\vec{u}_1$ et $\widehat{\vec{J}}_2\cdot\vec{u}_2$ (où $\vec{u}_1$ et $\vec{u}_2$ sont des vecteurs unitaires de directions quelconques).

**b)** Quels sont les valeurs propres et états propres des opérateurs $\widehat{J}_1^2$, $\widehat{J}_2^2$, $\widehat{\vec{J}}_1\cdot\vec{u}_1$ et $\widehat{\vec{J}}_2\cdot\vec{u}_2$ ?

**c)** Exprimer les valeurs propres de $\widehat{H}_0$ en fonction du nombre quantique $j$ associé aux $\widehat{J}_{1,2}^2$. Montrer que l'on obtient ainsi de façon rigoureuse le spectre d'énergie de l'atome d'hydrogène en mécanique quantique et exprimer le nombre quantique principal $n$ en fonction de $j$.

**d)** Préciser combien de nombres quantiques sont nécessaires pour spécifier un unique état quantique, et en déduire que l'on peut le désigner sans ambiguïté par la notation $|j, m_1, m_2\rangle$.

**e)** Quelle est la dégénérescence des niveaux d'énergie ?

**5** *États paraboliques*

On se place dans cette question dans le cas particulier où $\vec{u}_1 = \vec{u}_2 = \vec{u}_z$.

**a)** Préciser de quelles observables, parmi les composantes et les modules de $\widehat{\vec{L}}$ et $\widehat{\vec{A}}$, les états $|j, m_1, m_2\rangle$ correspondants sont des vecteurs propres ?

**b)** Construire, pour $n = 4$, un diagramme où chaque état $|j, m_1, m_2\rangle$ est représenté par un point dont l'abscisse est la valeur de $m = \widehat{L}_z/\hbar$ et l'ordonnée celle de $k = \widehat{A}_z/\hbar$.

**c)** Déterminer quelle est, pour une énergie donnée, la plus grande valeur possible de la valeur propre de $\widehat{L}_z$. En déduire la valeur maximale du nombre quantique $\ell$ associé à $\widehat{L}^2$.

**d)** Identifier les états qui correspondent le mieux aux orbites circulaires de Bohr, désignés comme « états circulaires ». Commenter la valeur de $\ell$ à laquelle ils correspondent.

## E.II États de fluctuations minimales d'un moment cinétique

On fait ici une brève digression sur les propriétés de certains états d'un moment cinétique générique $\widehat{\vec{J}}$, dont l'application à $\widehat{\vec{J}}_1$ et $\widehat{\vec{J}}_2$ au paragraphe suivant permettra de construire une classe d'états intéressants de l'atome d'hydrogène.

On peut monter, et on admettra ici, que les relations de commutation caractéristiques (E.3) se traduisent par une inégalité de type "Heisenberg" de la forme (noter le carré scalaire du *vecteur* dans la valeur moyenne) :

$$\Delta J^2 \equiv \left\langle \left(\widehat{\vec{J}} - \langle \widehat{\vec{J}} \rangle\right)^2 \right\rangle \geqslant j\hbar^2 \ . \tag{E.15}$$

Nous allons simplement déterminer les états qui réalisent les fluctuations *minimales*.

**1** On considère tout d'abord un état $|j, m\rangle$ du moment cinétique.

**a)** Calculer les valeurs moyennes des 3 composantes du moment cinétique $\langle \widehat{J}_i \rangle = \langle j, m | \widehat{J}_i | j, m \rangle$ pour $i = x, y, z$. En déduire la valeur de $\langle \widehat{\vec{J}} \rangle$.

*Indication* : évaluer de deux façons la valeur moyenne du commutateur $[J_x, J_z]$.

**b)** En déduire que l'on a :

$$\Delta J^2 = (j(j+1) - m^2)\,\hbar^2 \ , \tag{E.16}$$

et déterminer les valeurs de $m$ qui réalisent le minimum de $\Delta J^2$.

**2** On considère maintenant un état propre commun de $\widehat{J}^2$ et $\widehat{\vec{J}} \cdot \vec{u}$, noté $|j, j\rangle_{\vec{u}}$, où la projection de $\widehat{\vec{J}}$ sur la direction donnée par le vecteur unitaire $\vec{u}$ est *maximale*.

**a)** Montrer que $\langle \widehat{\vec{J}} \rangle$ pointe dans la direction $\vec{u}$ et donner sa norme.

**b)** Que vaut $\Delta J^2$ dans cet état ?

**3** Définir et calculer, pour l'état $|j, j\rangle$, une *estimation* de la fluctuation $\Delta\beta$ de l'angle $\beta$ entre $\widehat{\vec{J}}$ et sa valeur moyenne. *Indication* : Montrer que $\Delta J^2 = \langle \widehat{J}^2 \sin^2\beta \rangle$ et assimiler l'angle à son sinus. Comment se comporte cette fluctuation quand $j \to \infty$ ?

## E.III États quasi-classiques de l'atome d'hydrogène *(J.C. Gay et coll., 1988)*

On considère maintenant une situation où les deux générateurs de Pauli $\widehat{\vec{J}}_1$ et $\widehat{\vec{J}}_2$ sont quantifiés dans des directions arbitraires définies par les vecteurs unitaires $\vec{u}_1$ et $\vec{u}_2$. Comme on peut le voir sur la figure E.1 ci-dessous, $\vec{u}_1$ et $\vec{u}_2$ étant unitaires, $\vec{u}_1 + \vec{u}_2$ et $\vec{u}_1 - \vec{u}_2$ sont perpendiculaires, et permettent donc de définir les vecteurs de base $\vec{u}_z$ et $\vec{u}_x$ d'un repère orthonormé, le vecteur $\vec{u}_y$ étant choisi de manière à ce que $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$ forme un trièdre direct. On note $\alpha$ l'angle entre $\vec{u}_z$ et $\vec{u}_1$.

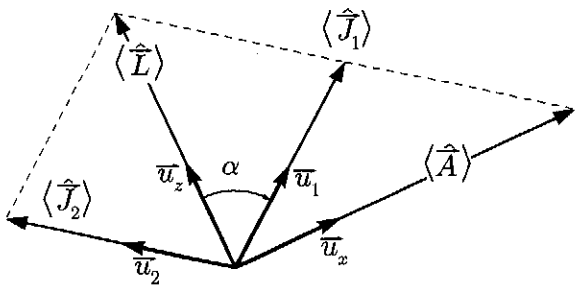



Fig. E.1 – *Disposition relative, dans le plan défini par $\vec{u}_1$ et $\vec{u}_2$ des différents vecteurs considérés.*

On s'intéresse aux états pour lesquels la projection de *chacun* de ces moments cinétiques sur l'axe de quantification correspondant est *maximale*. Ces états sont appelés « quasi-classiques » et sont définis par les valeurs de $\alpha$ et de $j$. On rappelle que l'on a $j_1 = j_2 = j$ à $n$ fixé.

**1** *Valeurs moyennes et fluctuations de $\widehat{\vec{L}}$ et de $\widehat{\vec{A}}$*

Calculer, en fonction de $j$, $\alpha$ et $\hbar$ :

**a)** la valeur moyenne du moment cinétique $\langle\widehat{\vec{L}}\rangle$, du vecteur de Laplace réduit $\langle\widehat{\vec{A}}\rangle$ et celle de l'excentricité $e$ de la trajectoire (on prendra $e^2 = \langle\widehat{\vec{A}}^2/\widehat{I}^2\rangle$).

**b)** la fluctuation du moment cinétique $\Delta L^2$ et celle du vecteur de Laplace réduit $\Delta A^2$ ;

**c)** la fluctuation de l'angle $\gamma$ entre $\langle\widehat{\vec{L}}\rangle$ et $\vec{u}_z$, et celle de l'angle $\delta$ entre $\langle\widehat{\vec{A}}\rangle$ et $\vec{u}_x$.

**d)** Conclure sur les fluctuations du plan contenant $\vec{r}$ et $\vec{p}$ quand $n \to \infty$. Pour quelles valeurs de l'angle $\alpha$ ce plan est-il bien défini ?

**e)** Conclure sur les fluctuations du grand axe quand $n \to \infty$. Pour quelles valeurs de $\alpha$ cet axe est-il bien défini ? Commentaire ?

**2** On étudie le cas limite $\alpha = 0$.

**a)** Au vu de la valeur moyenne et des fluctuations de $\widehat{\vec{L}}$, que peut-on dire du plan de la trajectoire ?

**b)** En considérant les propriétés de $\widehat{\vec{A}}$, justifier l'appellation « état circulaire » donnée à cet état.

**3** On étudie l'autre cas limite $\alpha = \pi/2$.

**a)** Au vu de la valeur moyenne et des fluctuations de $\widehat{\vec{L}}$, que peut-on dire du plan de la trajectoire ?

**b)** En considérant les propriétés de $\widehat{\vec{A}}$, que peut-on dire du grand-axe de l'ellipse ?

Justifier le nom d'« état cigare » donné à cet état.

**4** *Localisation*

Pour caractériser de façon plus fine la localisation de l'électron, on introduit l'observable :

$$\widehat{C} = mK\left(\widehat{r} - \frac{\widehat{\vec{r}}\cdot\widehat{\vec{A}}+\widehat{\vec{A}}\cdot\widehat{\vec{r}}}{2}\right). \tag{E.17}$$

**a)** Que vaut $C_{\text{cl.}}$ en mécanique classique ? Que vaut $\langle\widehat{C}\rangle$ en mécanique quantique ?

**b)** Établir que :

$$\Delta C^2 = 4\left\langle(\widehat{\vec{J}}_1\cdot\widehat{\vec{J}}_2)^2 - \langle\widehat{\vec{J}}_1\cdot\widehat{\vec{J}}_2\rangle^2\right\rangle. \tag{E.18}$$

**c)** On admet que, tout calcul fait, $\Delta C^2 = 4\,(j^3\sin^2(2\alpha) + j^2\sin^4(\alpha))\hbar^4$. Que peut-on en conclure ?

**5** *Atome en champs croisés* (*W.E. Pauli, 1926*)

On considère maintenant le cas où l'atome d'hydrogène est plongé dans un champ électrique extérieur $\vec{F} = F\,\vec{u}_x$ et un champ magnétique perpendiculaire $\vec{B} = B\,\vec{u}_z$. On admet que le hamiltonien quantique est exactement identique à celui obtenu à la question C.I.5.

**a)** Exhiber deux états quasi-classiques *stationnaires* et d'énergie *extrémale*, c'est à dire tels que :

– les valeurs moyennes $\langle\widehat{\vec{L}}\rangle$ et $\langle\widehat{\vec{A}}\rangle$ n'évoluent pas au cours du temps,

– leur énergie est maximale ou minimale à l'intérieur de la couche caractérisée par $n$.

Relier, pour ces états, l'angle $\alpha$ et le rapport $A/L$ au rapport $\Omega_F/\Omega_B$.

**b)** Quels sont ces états en champ électrique seul ($B = 0 \neq F$) ?

**c)** Même question en champ magnétique seul ($B \neq 0 = F$) ?

**6** *Excitation des états quasi-classiques* (*M. Gross et coll., 1988*)

Comme indiqué dans la partie D, la conservation du moment cinétique pour une transition à un photon impose que les nombres quantiques $\ell$ et $m$ ne peuvent pas varier de plus d'une unité.

**a)** Montrer que l'état circulaire ne peut pas être excité par une transition optique directement depuis l'état fondamental, mais que, par contre, l'état cigare peut l'être.

**b)** On rappelle que les vecteurs classiques $\vec{J}_1$ et $\vec{J}_2$ suivent adiabatiquement les vecteurs $\vec{\Omega}_1$ et $\vec{\Omega}_2$ quand ces derniers varient lentement (*cf.* C.I.9). En déduire l'évolution adiabatique des états quasi-classiques.

**c)** Proposer une méthode pour préparer l'état circulaire à partir d'un atome dans l'état fondamental en commençant par une transition optique vers les états de Rydberg.

# 10 Rapport sur le problème de physique

Le problème proposé cette année portait sur différents aspects de l'atome d'hydrogène. Il comportait cinq parties, dont le fil rouge était le traitement des orbites elliptiques à l'aide du vecteur de Laplace ou de Runge-Lenz, selon l'approche originale introduite par Pauli en 1926, qui lui avait permis de résoudre complètement le problème quantique, un an avant l'équation de Schrödinger.

## Organisation du problème

La première partie (A), conçue essentiellement comme une introduction visant à établir un contexte et des notations, porte sur les propriétés générales du mouvement à champ central (avec centre de force fixe), le mouvement de Kepler-Coulomb, les orbites circulaires et le modèle de l'atome de Bohr. Ce dernier point débouche sur la construction du système d'unités naturelles de l'atome, dites « unités atomiques ».
La seconde partie (B) est consacrée à l'introduction du vecteur de Laplace, et à son utilisation pour établir les propriétés – relativement habituelles – du mouvement elliptique, et ainsi à étendre aux orbites elliptiques, de façon assez simple, les résultats de la partie A limités aux orbites circulaires. Elle donnait lieu ensuite à des développements plus avancés sur la symétrie ($SO3 \otimes SO3$) du problème, introduite par Pauli en 1926, qui est un ingrédient essentiel des parties C et E. Un point décisif est l'identité reliant la valeur moyenne du rayon-vecteur au vecteur de Laplace. Cette partie débouche sur l'évaluation de diverses moyennes nécessaires dans les parties C, D et E.
Ces trois dernières parties, reposant fortement sur la partie B, sont plutôt longues, ce qui ne permettait pas de traiter la totalité du problème dans la durée de l'épreuve. En revanche, elles sont très largement indépendantes les unes des autres, en ce sens qu'elles partagent quelques idées, mais aucun résultat. Les deux premières (C et D) ont en commun une forte coloration « électromagnétisme » et l'utilisation d'arguments semi-classiques « à la Bohr », tandis que la troisième (E) est purement quantique. Plus précisément, la partie C est consacrée à deux exemples de perturbations : l'une concerne l'interaction de l'atome d'hydrogène avec des champs extérieurs, qui peut être décrite de façon simple et élégante à l'aide des générateurs de Pauli, et l'autre porte sur la structure interne de l'atome de lithium, régie par des interactions électrostatiques entre l'électron périphérique et le cœur ionique heliumoïde. La partie D est entièrement consacrée à l'étude de l'émission spontanée dans un cadre semi-classique, en partant des orbites circulaires pour lesquelles le rayonnement dipolaire est suffisant, puis en développant pour les orbites elliptiques un modèle plus subtil, dont la généralité et la validité n'ont été établies que dans les années 1990.
La partie E porte quant à elle sur la théorie quantique rigoureuse. Après une extension au domaine quantique des propriétés des vecteurs $\boldsymbol{L}$ et $\boldsymbol{A}$, en grande partie admise, elle utilise de façon systématique les notions sur la quantification du moment cinétique (rappelées dans l'énoncé) pour construire différentes classes d'états stationnaires de l'atome. Parmi elles, figurent les états de fluctuations minimales (états elliptiques) caractérisés et obtenus expérimentalement à la fin des années 1990.

### Remarques générales

Comme chaque année, le jury a eu la satisfaction de corriger des copies de bonne qualité, où beaucoup de questions était résolues avec clarté et rigueur. Toutefois, le nombre de ces bonnes copies était inhabituellement faible (quelques dizaines) et la moyenne des résultats est quant à elle assez inquiétante. La suite de ce rapport va inévitablement insister sur les travers les plus communs ou les plus gênants, qui ne font que mieux ressortir les mérites de ceux qui les ont évités.

Le jury rappelle l'importance de la présentation et de la rédaction. Le déroulement logique des raisonnements doit être explicite, et une série d'équations plus ou moins correctes sans articulation claire n'est généralement pas suffisant pour que le correcteur puisse apprécier la validité du raisonnement, ce qui est inévitablement pénalisant pour le candidat. Ceci est particulièrement vrai pour les questions dont la réponse est fournie, où trop souvent les candidats recopient l'énoncé sans apporter de justification. A l'opposé, deux pages de texte là où deux lignes et une équation auraient suffi suggèrent que le candidat n'a pas une vision claire de la question posée. Les correcteurs insistent encore et toujours sur l'importance de l'homogénéité des résultats proposés, tant en ce qui concerne les dimensions que la nature scalaire ou vectorielles des quantités considérées. Et ils répètent leur attente d'un effort dans le domaine des applications numériques, trop souvent négligées, qui sont pourtant valorisées par le barème.

Si la longueur du problème et les différentes parties « alternatives » qu'il contient, conduisent à des questions relativement simples disséminées dans tous le texte, il n'est aucunement efficace de grappiller des points par ci par là en abordant une multitude de questions sans chercher à réellement résoudre les questions intéressantes, qui seules peuvent rapporter un nombre de points significatif. Les trop rares candidats qui ont abordé l'une ou l'autre des trois dernières parties avec sérieux et rigueur ont été largement payés en retour.

Enfin, il ne devrait pas être utile de préciser qu'il est essentiel de prendre le temps de lire l'énoncé en détail et avec la concentration qu'il requiert, et de respecter autant que possible la progression qu'il propose. On a vu trop souvent des candidats répondre de façon incomplète à certaines questions, ou répondre à côté, par exemple en exprimant une quantité $a$ en fonction de $b$ alors que c'est le contraire qui est demandé. De même, les très nombreuses indications données dans l'énoncé ont souvent été ignorées ou au contraire admises sans justification, ce qui n'était pas la meilleure façon de résoudre une question. De plus, certains candidats ont, en plusieurs endroits, pris délibérément le parti de ne plus suivre l'énoncé, ce qui n'est évidemment guère efficace.

**Remarques détaillées sur la partie A**

Cette partie débute par un paragraphe récapitulant les résultats standards sur les champs de forces centrales, et sur le cas particulier du potentiel en $1/r$. Il fait une part importante aux orbites circulaires pour lesquelles l'outillage mathématique est minimal. Il est évidement attendu des candidats de bien faire la différence entre les propriétés générales du champ central et les propriétés très spécifiques du potentiel de Kepler-Coulomb, qui sont des notions importantes de la mécanique du point. Il est surprenant que de très nombreux candidats considèrent comme équivalent le fait que le vecteur $\boldsymbol{L}$ soit conservé et celui que ses composantes *dans la base locale de coordonnées sphériques* soient des constantes. De même, le théorème du viriel n'aboutit pas forcément à $\langle E_c \rangle = \langle E_p \rangle$, contrairement à ce qu'on lit trop souvent.

Le second paragraphe, consacré au modèle de Bohr, se distingue de la présentation actuelle la plus courante – fondée sur l'hypothèse de la quantification du moment cinétique – en revenant à un raisonnement très proche de celui utilisé par Bohr dans son article de 1913, fondé sur le principe de correspondance et sur l'hypothèse de Planck-Einstein, selon laquelle les échanges d'énergie atome-champ sont quantifiés ($\Delta E = \hbar\omega$). Cette approche est approfondie lors de l'étude de l'émission spontanée qui fait l'objet de la quatrième partie (D). La difficulté d'adopter un point de vue nouveau pour obtenir un résultat déjà connu est semble-t-il insurmontable pour un grand nombre de candidats : si l'énergie d'ionisation de l'état fondamental $E_I$ =13,6 eV ainsi que la dépendance en $1/n^2$ de celle des états excités, sont bien connues, le taux de réponses satisfaisante aux questions A.II.2 et 3 est étonnamment bas. Il serait en effet souhaitable d'établir ce résultat sans l'utiliser de façon plus ou moins implicite dans sa démonstration ! L'obtention de l'équation différentielle sur $E(n)$, demande de ne pas perdre de vue que la pulsation $\omega$ impliquée dans l'énergie de transition est celle de la rotation de l'électron, elle-même dépendante de $E$, donc de $n$. Sans quoi on obtient, comme nombre de candidats, les niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique. Pour ce qui suit, on relève que la plupart des candidats connaissent 6 à 8 décimales de la constante de Rydberg, mais ignorent son lien avec les constantes fondamentales de l'énoncé, et affichent toutes ces décimales alors qu'ils l'ont « calculée » à partir des seuls trois chiffres significatifs de $E_I$.

Ce paragraphe se poursuit par la construction du système d'unités naturelles de la physique atomique, y compris les unités électromagnétiques. Le résultat en est très contrasté, dans la mesure où presque tout le monde s'est accommodé des unités mécaniques fournies, mais moins d'un dizaine de candidats a été en mesure de fournir des réponses à peu près satisfaisantes aux questions relatives aux unités électriques, dont la construction ne semble plus être connue des candidats à l'agrégation.

De façon générale, cette partie, conçue comme « introductive » a été abordée par la quasi-totalité des candidats, mais c'est aussi celle qui a réservé le plus de surprises aux correcteurs, étant donné le caractère souvent fantaisiste des réponses fournies à des questions élémentaires. Elle semble de ce fait avoir constitué un premier obstacle pour bon nombre de candidats qui ne sont guère allés plus loin.

**Remarques détaillées sur la partie B**

La seconde partie est centrée sur les résultats essentiels liés au vecteur de Laplace. Dans un premier paragraphe, après avoir montré son caractère constant, on l'utilise pour obtenir de façon simple les propriétés des trajectoires elliptiques. On déplore une fois de plus la difficulté qu'ont certains à suivre l'énoncé, attestée par les formules de Binet qui réapparaissent dans de nombreuses copies.

La question B.I.1, qui peut être traitée de bien des façons en quelques lignes, donne parfois lieu à des calculs démesurément longs, où s'immiscent de façon insistante des hypothèses injustifiées. Notamment, ces calculs n'ont de sens que si l'on évite scrupuleusement d'utiliser des arguments du genre $\boldsymbol{r}.d\boldsymbol{r}/dt = 0$, qui reviennent à supposer implicitement que les trajectoires sont circulaires. Et cela d'autant plus que, comme $\boldsymbol{A} = \boldsymbol{0}$ pour ces trajectoires, cela conduit hélas à démontrer avec plus ou moins de calculs que $\boldsymbol{0} = \boldsymbol{0}$.

La question B.I.5 (de même que la question B.III.1 qui en découle) est très simple si l'on identifie dès le début que $(\boldsymbol{L}\wedge\boldsymbol{p})^2 = L^2p^2$ en raison de leur orthogonalité, et que $(\boldsymbol{L},\boldsymbol{p},\boldsymbol{u}_r) = -L^2/r$. Dans le cas contraire, des résultats exotiques sont souvent proposés, au terme de calculs fastidieux. Et cela, alors que la solution était donnée par les équations (E.10) et (E.13) de la partie quantique. On déplore notamment qu'aux questions B.I.10 et 11, la plupart des candidats échoue à établir la troisième loi de Kepler, ne sont pas en mesure de l'énoncer ou, pire, l'écrivent en termes de $G$ et des masses.

On regrette qu'aucun candidat n'ait su reconnaître de façon satisfaisante que les constantes du mouvement indépendantes sont au nombre de 5, (par exemple les 3 composantes de $\boldsymbol{L}$ et les 2 composantes de $\boldsymbol{A}$ dans le plan perpendiculaire), ce qui fixe 5 des 6 constantes d'intégration du mouvement d'un point matériel, ne laissant libre que la position de l'électron sur la trajectoire elliptique, ou de façon équivalente, l'origine des temps. En fait l'existence de ces 6 constantes d'intégration, et plus généralement la notion d'espace des phases, ne sont pas assimilées, et les réponses reposent souvent de façon un peu naïve sur les trois degrés de liberté de l'espace des configurations.

Les questions B.II.2 et 3, consacrées à l'identité dont la version quantique est appelée « remplacement de Pauli », sont un point crucial de cette partie. Elles débouchent, comme les suivantes, sur des résultats qui ne sont normalement pas connus des candidats. Mais tous les résultats sont donnés, et de nombreuses indications sont fournies. Aussi est-il regrettable que le taux de réussite soit une fois de plus extrêmement faible. Nombre de candidats raisonnent en effet comme si le mouvement sur l'ellipse se faisait à vitesse angulaire constante, ou se replacent dans le cas circulaire où $\boldsymbol{A}$ et $\langle\boldsymbol{r}\rangle$ sont nuls. Bien d'autres utilisent les indications sans les démontrer, ou admettent l'équation (B.4) pour s'essayer à la question 4 avec un piètre succès. On souligne que, s'il y avait bien une erreur d'énoncé à la question B.II.4 (l'exposant $C^2$ au lieu de $C^{-2}$ dans l'expression de $\langle r^2\rangle$, celle-ci était sans conséquence, puisque de toutes les valeurs moyennes, c'était la seule inutile pour la suite (sauf dans un traitement erroné de la partie D.II).

Plus généralement, on constate :

- que la notion de valeur moyenne n'est pas maîtrisée, et/ou que les rappels placés dans le préambule n'ont pas été lus avec l'attention requise ;
- que les identités relatives au double produit vectoriel placées dans le formulaire ont été mal comprises, puisque l'on voit fleurir des équations fondées sur les prétendues identités :
    - $(\boldsymbol{A}\wedge\boldsymbol{B})\wedge\boldsymbol{C} = (\boldsymbol{B}\wedge\boldsymbol{C})\wedge\boldsymbol{A}$ comme s'il s'agissait d'un produit mixte,
    - ou encore $(\boldsymbol{A},\boldsymbol{B},\boldsymbol{C}) = (\boldsymbol{A}.\ \boldsymbol{C})\ \boldsymbol{B} - (\boldsymbol{A}.\boldsymbol{B})\ \boldsymbol{C}$ comme s'il s'agissait d'un double produit vectoriel !

En ce qui concerne la partie B.III, assez technique mais dont les résultats pouvaient être admis pour la suite, on constate que bien des candidats l'ont abordée de façon très superficielle, en ne prêtant aucune attention au caractère vectoriel ou scalaire des quantité mises en jeux, ce qui conduisait à toutes sortes de monstres dyadiques voire triadiques, et à des équation du genre : $\partial\boldsymbol{r}/\partial\boldsymbol{r}=1$, là où, au mieux, on aurait attendu $\partial r_i/\partial r_j = \delta_{ij}$. En revanche, on souligne avec satisfaction que la plupart de ceux qui ont traité correctement la question B.III.2 ont réussi à traiter l'essentiel des questions suivantes dans cette partie. On pouvait noter aussi que, grâce au caractère générique des vecteurs $\boldsymbol{u}$ et $\boldsymbol{v}$, les formes « par composantes » données dans la seconde partie de (B.9) et (B.10) sont strictement équivalentes aux formes vectorielles, et s'en déduisent par un simple produit mixte.

**Remarques détaillées sur la partie C**

Cette partie qui traite de deux effets perturbatifs est une illustration de la puissance du formalisme de Pauli et de la théorie de perturbations en mécanique classique. Si celle-ci n'est pas nécessairement familière aux candidats, les éléments essentiels en sont rappelés dans l'introduction de la partie (pour les perturbations en présence de dégénérescences) ainsi que dans l'entête de la question C.II.3 (pou les perturbations non-dégénérées).
On regrette que des questions physiques, sans calcul, comme la C.I.1, C.I.5.b), C.II.2.a), aient été à peu près systématiquement délaissées, les candidats semblant davantage se complaire dans des calculs qui aboutissent rarement. Le cœur de la sous partie C.I était évidement la question 5, dans laquelle devaient être obtenues les équations d'évolution « séculaires » de $\boldsymbol{L}$ et de $\boldsymbol{A}$. Moins d'une vingtaine de candidats a su reporter les expressions (C.3) et (B.9) (B.10) dans l'équation d'évolution (C.1) qui précédait immédiatement.
La question C.I.9, portant sur le délicat problème de l'évolution adiabatique a été abordée bien souvent de façon brutale et vaine, mais les correcteur ont aussi eu le plaisir de voir quelques copies où ce problème était traité avec finesse jusqu'au bout.

La partie C.II faisait essentiellement appel au bon sens, et était la seule sous-partie dans laquelle des résultats expérimentaux étaient soumis aux candidats. Toutefois, la discussion en termes des nombres quantiques $n$ et $\ell$ semble en avoir troublé plus d'un, et les résultats ne sont pas à la hauteur des espérances. Ainsi, l'immense majorité des candidats a éludé la question C.II.1 qui est pourtant un résultat bien connu de mécanique céleste, selon lequel la trajectoire au voisinage du péricentre est quasi parabolique, et ne dépend essentiellement que de $L$. En effet, le rayon au péricentre $r_p$ est fondamentalement de l'ordre de grandeur du paramètre $L^2/mK$, et le critère de non pénétration est donc essentiellement un critère sur $L$, qui s'écrit $\ell >> 1{,}6$ dans la situation considérée ici.

La question 3 n'a ainsi été traitée que très partiellement, car semble-t-il l'identification des valeurs moyennes de $1/r^4$ (équation B.II.4) $\propto 1/n^3$ avec le développement limité en $1/n^3$ de (C.5) n'a pas été faite. La question 4 a), qui ne nécessitait pas d'avoir résolu la question 3, a été abordée par la majorité des candidats, mais la détermination d'une pente en coordonnées log-log semble un exercice terriblement périlleux, et très peu de copies obtiennent la valeur de $s$ l'ordre de -4,5. Évidement, la réponse quasi universelle à la question 4d) « log de zéro n'est pas défini », purement mathématique et dénuée d'intérêt, n'a pas été acceptée, la raison physique étant que les orbites de $\ell = 0$ sont des orbites pénétrantes (comme d'ailleurs celle de $\ell = 1$) pour lesquelles le modèle n'est pas valide.

**Remarques détaillées sur la partie D**

Cette partie est consacrée à un modèle de l'émission spontanée des états excités, qui prolonge et généralise le raisonnement un peu naïf à la base du modèle de Bohr. Il comporte donc une bonne part d'électromagnétisme, même s'il implique aussi des calculs de mécanique du point. L'étude est fondée sur les idées générales d'*évolution séculaire* qui sont développés dans la partie C, mais n'en utilisent ni le formalisme ni les résultats. Hormis les questions D.II.7 et D.III.7 qui sont assez subtiles, cette partie facile aurait dû être traitée avec profit par un grand nombre de candidats. De façon surprenante, l'immense majorité s'est perdue dans les rappels élémentaires de D.I, ou a stoppé net à la question D.II.3. Et les candidats qui, au terme de calculs faux, dénoncent une prétendue erreur d'énoncé dans D.I.4 ou dans D.II.3, auraient dû exercer aussi leur esprit critique sur leurs propres raisonnements.

La partie D.I est un rappel élémentaire dont les réponses figurent dans tous les cours de niveau L2 ou L3. Ce qui n'empêche pas que l'on voie fleurir des puissances ou vecteur de Poynting *complexes* à longueur de page !
Comme d'habitude, les questions physiques D.I.1 et D.I.2 ont soit été ignorées, soit fait l'objet de réponses fausses ou incomplètes, les candidats pensant, à tort, gagner davantage de points en s'adonnant à des calculs non maîtrisés.

La partie D.II donne hélas une nouvelle occasion de constater que le statut particulier des grandeurs énergétiques *quadratiques* n'est pas assimilé. Ainsi, trop de réponses à D.II.2 invoquent « le principe de superposition » pour justifier l'additivité des vecteurs de Poynting. La question D.II.1 à souvent été traitée en invoquant un angle polaire $\varphi$ qui restait dans le résultat, alors que l'utilisation correcte des notations complexes aurait du conduire à utiliser le fait que $\varphi=\omega t$, et à faire apparaître explicitement la quadrature de phase $\underline{d}_2=\pm i\underline{d}_1$. Les raisonnements fondés sur l'idée que $\langle\Pi\rangle\propto|\mathbf{d}|^2=|\underline{d}_1|^2+|\underline{d}_2|^2$ sont donc fondamentalement erronés car ils utilisent l'orthogonalité des dipôles en ignorant la quadrature de phase qui assure l'annulation des termes d'interférences. Par contre certains candidats ont judicieusement observé que les champs $\boldsymbol{E}_1$ et $\boldsymbol{B}_2$, ainsi que les champs $\boldsymbol{E}_2$ et $\boldsymbol{B}_1$, étaient colinéaires, ce qui est une autre raison assurant l'absence d'interférences.
La question suivante comporte trois étapes distinctes. En effet, elle repose sur le fait que l'énergie rayonnée est de l'énergie prélevée sur l'énergie mécanique, soit $dE/dt = -P$, ce qui est très généralement compris. Le second point, plus intéressant, est que si $P$ est en $a^2\omega^4$, il n'est pas cohérent de supposer que $\omega$ est une constante : en vertu de A.I.8, ou si l'on préfère de la troisième loi de Kepler, $\omega\propto a^{-3/2}$, et donc $P\propto a^{-4}$. Enfin, l'expression donnée dans le texte est délicate à établir, mais est dimensionnellement la seule possible, une fois reconnu que le $c^{-3}$ donnait nécessairement un $\alpha^3$, compte tenu de A.II.5c) par exemple. Une façon élégante de l'obtenir consiste à passer l'expression en unités atomiques, ce qui donne $P=2/3\alpha^3\, a^{-4}$, et à revenir ensuite en unités SI. Aucun candidat n'a réussi à franchir ce dernier point, et ceux qui sont allés plus loin ont admis l'expression, ce qui était ici raisonnable. Comme indiqué plus haut, le reste de cette partie, pourtant sans difficulté particulière, n'a quasiment pas été traitée.
Enfin, un certain nombre de candidats qui butaient sur de difficultés inopinées dans les paragraphes D.I ou D.II, ont pensé trouver à la partie la partie D.III, et plus particulièrement les questions D.III.1 et D.III.3a (avec son indication) un moyen de les contourner, sans guère de succès Nous ne commenterons donc pas davantage cette partie et renvoyons le lecteur à la solution du problème.

**Remarques détaillées sur la partie E**

Cette partie était consacrée au point de vue quantique et reprenait la résolution de Pauli, fondée sur la quantification des générateurs $\boldsymbol{J}_1$ et $\boldsymbol{J}_2$. De ce fait, elle accordait une place importante aux propriétés des moments cinétiques et de leurs états propres, en évitant soigneusement d'aborder le problème mathématiquement plus compliqué du couplage des moments cinétiques.
Contrairement aux années précédentes, où la partie quantique avait fourni l'occasion pour un bon nombre de candidats d'engranger des points plutôt faciles, cette partie, et notamment la partie technique constituée des questions E.I.1 et 2, a donné lieu à une véritable hécatombe. En effet, si la partie E est de loin la plus longue elle est aussi très diverse, et ces questions un peu calculatoires auraient très bien pu être sautées, et les résultats admis comme ceux qui sont donnés au début de la question 3. Mais un très grand nombre de candidats, considérant à tort qu'elle était facile (car elle ne demandait pas de réflexion) l'ont traitée d'une façon assez ahurissante, en supposant systématiquement que toutes les composantes des opérateurs position, impulsion, et du moment cinétique commutaient indifféremment chaque fois que c'était commode, ce qui est bien étrange lorsque l'on cherche à évaluer des commutateurs ! Des arguments « géométriques » douteux ont aussi souvent été utilisés comme s'ils avaient la même signification qu'en mécanique classique, alors que l'énoncé avait délibérément mis l'accent sur cette différence en écrivant les relations de commutation du moment cinétique sous la forme « provocatrice » $\boldsymbol{J}\wedge\boldsymbol{J} = i\hbar\,\boldsymbol{J}$ !
De ce fait, rares sont ceux qui se sont fructueusement aventurés sur les parties plus physiques, plus simples et plus intéressantes des questions générales des E.I.3 et 4, et sur la construction des états minimaux dans les paragraphes E.II et E.III. Sur ces questions, la notion d'ECOC semble poser quelques difficultés, car – par exemple – il ne suffit pas que des observables commutent avec le hamiltonien pour qu'on puisse les diagonaliser simultanément. Et trop de candidats assènent à la question 4d) qu'il faut bien sûr 4 nombres quantiques, $n$, $\ell$, $m$ et le spin $s_z$, alors que l'on vient de s'employer à en construire d'autres, et que le spin, bien sûr, est totalement négligé dans ce problème.

# 11. DÉROULEMENT DES ÉPREUVES ORALES

# SESSION 2010

## Généralités

Les épreuves définitives (pratiques et orales) se sont déroulées au Lycée Marcelin Berthelot de Saint Maur du 27 juin au 18 juillet 2010. Le jury a délibéré immédiatement après la fin des épreuves. Les résultats ont été proclamés le 19 juillet, et le jury a reçu aussitôt les candidats qui le désiraient, afin de commenter leurs épreuves.

Des précisions sur le déroulement des épreuves et des renseignements pratiques figurent sur le site web de l'agrégation de physique (http://agregation-physique.org/).

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)

A la fin du tirage au sort, les candidats peuvent visiter les bibliothèques et la collection de matériel de physique et de chimie. Les enveloppes sont ouvertes par le candidat au début de chacune des épreuves qui commencent dès le lendemain du tirage au sort. A la session 2010, les horaires ont été les suivants :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ouverture du sujet | 5 h 10 | 6 h 30 | 7 h 50 | 11 h 20 | 12 h 40 | 14 h 00 |
| Début de l'épreuve | 9 h 20 | 10 h 40 | 12 h 00 | 15 h 30 | 16 h 50 | 18 h 10 |

Il convient de remarquer que les transports en commun ne fonctionnent qu'à partir de 5 h 30.

Les épreuves, qui sont publiques, se déroulent 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 min 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.

Il est demandé aux candidats de se munir d'une pièce d'identité en cours de validité, de transparents vierges, des instruments nécessaires pour écrire sur papier ou sur transparent, ainsi que d'une blouse pour la leçon de chimie. L'usage des calculatrices personnelles et des téléphones portables n'est pas autorisé.

Les candidats ont à leur disposition :
-du matériel scientifique, c'est-à-dire des appareils mis à disposition par les centres de préparation et le lycée Marcelin Berthelot ;

- des livres et manuels fournis par les centres de préparation (les polycopiés de cours sont interdits) ;

- un ordinateur équipé entre autres de la suite Office, du logiciel Synchronie et d'une banque de documents numériques, comportant plus de 2600 diapositives numérisées et une vingtaine de mini séquences vidéo ;

- un vidéo projecteur interfacé avec l'ordinateur, qui permet la projection de documents issus de la banque de données ou mis au point pendant le temps de préparation (feuilles de calculs, graphes, tableau de mesures, ...).

Peuvent être également fournis :

- une calculatrice de poche ;

- une caméra webcam ou flexcam ;

- un rétroprojecteur (les transparents vierges pour rétroprojecteur ne sont pas fournis).

*Les candidats n'ont pas accès à Internet*

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 bibliothèques restent ouvertes aux candidats tous les soirs de 18 h 15 à 19 h 30.

## 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 le candidat dans la prise en main du matériel, en particulier, dans celle des appareils dont la diffusion est récente (spectromètres dits « de poche » ou « USB », flexcam, webcam, vidéoprojecteurs...) et dans celle des outils informatiques ou numériques. Même si tous ces outils, qui sont une aide très appréciable pour les expériences, sont d'une utilisation aisée, une connaissance minimale de ces derniers est néanmoins utile. Si un candidat est dérouté par un matériel précis auquel il est peu ou pas habitué, 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.

# 12-a LEÇONS DE PHYSIQUE 2010

*Les leçons sont à traiter au niveau des classes préparatoires scientifiques ou au niveau de la licence de physique.*

1. Contact entre deux solides. Frottement de glissement. Applications au glissement et au roulement.

2. Caractère non galiléen du référentiel terrestre. Conséquences.

3. Mouvement d'un solide autour d'un axe fixe. Equilibrage statique et dynamique. Exemples.

4. Approximation gyroscopique. Effets dans les domaines macroscopique et microscopique.

5. Exemples d'utilisation des lois de conservation en dynamique des systèmes.

6. Principes de la cinématique relativiste. Conséquences.

7. Dynamique relativiste. Exemples.

8. Notion de viscosité d'un fluide. Ecoulements visqueux. Nombre de Reynolds. Exemples simples.

9. Modèle de l'écoulement parfait d'un fluide; validité. Relation de Bernoulli ; limites et applications.

10. Phénomènes interfaciaux impliquant des fluides : applications.

11. Modèle du gaz parfait.

12. Fonctions d'état caractéristiques d'un système à l'équilibre thermodynamique. Identités thermodynamiques. Applications.

13. Evolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé. Potentiels thermodynamiques. Exemples.

14. Thermodynamique des phénomènes irréversibles.

15. Application des deux premiers principes de la thermodynamique au fonctionnement des machines thermiques.

16. Etude thermodynamique d'un système constitué par un corps pur sous plusieurs phases. Exemples.

17. Notion d'état microscopique. Interprétation statistique de l'entropie. Exemples.

18. Introduction au facteur de Boltzmann à partir d'un exemple au choix.

19. Rayonnement d'équilibre thermique. Corps noir. Application aux transferts thermiques radiatifs.

20. Etude d'un phénomène de transport : conduction thermique ou diffusion de particules. Applications.

21. Conversion de puissance électromécanique. Exemples et applications.

22. Induction électromagnétique. Applications.

23. Résonance magnétique. Exemples et applications.

24. Systèmes bouclés. Applications.

25. Traitement analogique d'un signal électrique. Etude spectrale. Exemples et applications.

26. Exemples de phénomènes de propagation unidimensionnels. Ondes progressives, ondes stationnaires. Aspects énergétiques.

27. Ondes acoustiques dans les fluides.

28. Propagation dans un milieu dispersif : vitesse de phase, vitesse de groupe. Paquets d'ondes planes et évolution. Exemples.

29. Propagation guidée. Exemples et applications.

30. Dispersion et absorption d'une onde électromagnétique plane dans un milieu diélectrique. Modélisation microscopique

31. Effet de peau. Comportement d'une onde électromagnétique à la surface d'un conducteur.

32. Propriétés et applications du rayonnement dipolaire électrique.

33. Notion de rayon lumineux. Principe de Fermat. Conséquences et applications.

34. Application des lois de l'optique à l'étude d'un instrument d'optique au choix.

35. Obtention d'interférences à deux ondes en optique. Notion de cohérence.

36. Interféromètres à division d'amplitude. Applications.

37. Diffraction de Fraunhofer. Applications.

38. Diffraction par des structures périodiques dans différents domaines de la physique.

39. Absorption, émission spontanée ou induite du rayonnement. Coefficients d'Einstein. Applications.

40. Aspects corpusculaires du rayonnement. Notion de photon.

41. Aspects ondulatoires de la matière. Notion de fonction d'onde.

42. Exemples de phénomènes quantiques.

43. Confinement de l'électron et quantification de l'énergie. Exemples.

44. Effet tunnel. Applications.

45. Le noyau : stabilité, énergie. Applications

46. Oscillateurs à deux degrés de liberté en mécanique classique : modes propres. Systèmes à deux niveaux d'énergie en physique quantique. Analogies et différences.

47. La molécule : stabilité, énergie. Applications.

48. Cohésion de la matière condensée.

49. Chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques. Approximation des milieux continus.

50. Capacités thermiques : description, interprétations microscopiques.

51. Paramagnétisme, ferromagnétisme : approximation du champ moyen.

52. Propriétés macroscopiques des corps ferromagnétiques. Applications.

53. Mécanismes de la conduction électrique. Loi d'Ohm. Effet Hall. Applications.

54. Phénomènes de résonance dans différents domaines de la physique.

55. Exemples d'effets de non linéarité sur le comportement d'un oscillateur.

# 12-b LEÇONS DE CHIMIE 2010

*L : à traiter au niveau des classes du second cycle des lycées : 1ere S, Terminale S (y compris l'enseignement de spécialité), Terminale ST2S.*
*CP : à traitrer au niveau des classes préparatoires : MPSI, PTSI, MP, PSI et PT.*

1. Solutions électrolytiques ; mise en solution d'espèces ioniques ou moléculaires. (L).

2. La conductimétrie : conductivité d'une solution ionique et applications (dosage volumétrique exclu). (L)

3. Le squelette carboné des hydrocarbures : relations structure - propriétés (nomenclature exclue). (L)

4. Les grandes familles de réactions en chimie organique illustrées sur l'exemple des alcools. (L)

5. Molécules de la santé : acides aminés et peptides. (L)

6. Principe et applications de la spectrophotométrie. (L)

7. Equilibre chimique en solution aqueuse : cas des couples acido-basiques. (niveau terminale scientifique)

8. Indicateurs colorés acido-basiques : étude, choix pour un dosage acide-base. (L)

9. Cinétique de réaction (catalyse exclue). (L)

10. Catalyse et catalyseurs ; applications. (L)

11. Estérification et hydrolyse des esters. (L)

12. Saponification des esters ; applications. (L)

13. L'aspirine : synthèse et dosages. (L)

14. Piles : mise en jeu de transformations chimiques spontanées. (L)

15. Électrolyses et accumulateurs : mise en jeu de transformations chimiques forcées. (L)

16. Étude qualitative et quantitative des espèces acido-basiques dans les liquides alimentaires et dans les liquides ménagers. (L)

17. Contrôle de qualité de l'eau. (L)

18. Contrôle de qualité du vin. (L)

19. Colorants : extraction, synthèse, identification. (L)

20. Arômes et conservateurs : extraction, synthèse, dosage. (L)

21. Dosages directs. (L)

22. Dosages indirects. (L).

23. Étude expérimentale du caractère évolutif des propriétés physico-chimiques dans la classification périodique. (CP)

24. Illustrations expérimentales des relations structure – propriétés des molécules. (CP)

25. Cristaux ioniques. (CP)

26. Cristaux métalliques. (CP)

27. Enthalpie de réaction : mesures et applications. (CP)

28. Illustrations expérimentales et applications des réactions de complexation. (CP)

29. Illustrations expérimentales et applications des réactions de précipitation. (CP)

30. Principe et illustrations des dosages potentiométriques (pH-métrie exclue). (CP)

31. Cinétique homogène : étude expérimentale. (CP)

32. Mécanismes réactionnels en cinétique homogène ; illustrations. (CP)

33. Illustrations expérimentales et applications des lois de déplacement des équilibres. (CP)

34. Mélanges binaires : équilibres liquide-vapeur ; applications (liquides non miscibles exclus). (CP)

35. Lecture et utilisation des diagrammes d'Ellingham ; application à la pyrométallurgie. (CP)

36. Hydrométallurgie. (CP)

37. Applications des diagrammes potentiel-pH (construction exclue). (CP)

38. Applications des courbes intensité-potentiel. (CP)

39. Corrosion humide et protection des métaux contre la corrosion. (CP)

40. Exemples de mécanismes en chimie organique : additions électrophiles sur la double liaison carbone - carbone. (CP)

41. Conformations et configurations ; illustrations expérimentales (CP)

# 12-c MONTAGES 2010

1. Quantité de mouvement, moment cinétique et énergie en mécanique classique.
2. Tension superficielle.
3. Dynamique des fluides.
4. Thermométrie.
5. Transitions de phase.
6. Instruments d'optique.
7. Interférences lumineuses ; conditions d'obtention.
8. Diffraction des ondes lumineuses.
9. Spectrométrie optique.
10. Milieux optiquement actifs : biréfringence, pouvoir rotatoire.
11. Production et analyse d'une lumière polarisée.
12. Emission et absorption dans le domaine optique.
13. Lasers.
14. Photorécepteurs.
15. Production et mesure de champs magnétiques.
16. Milieux magnétiques.
17. Métaux.
18. Matériaux semi-conducteurs.
19. Condensateurs et effets capacitifs. Applications.
20. Induction, auto-induction.
21. Conversion de puissance électrique-électrique.
22. Conversion de puissance électro-mécanique.
23. Capteurs et transducteurs.
24. Mesures électriques.
25. Amplification de signaux.
26. Mise en forme, transport et détection de l'information.
27. Acquisition, analyse et traitement des signaux.
28. Mesure des fréquences temporelles (domaine de l'optique exclu).
29. Mesure de longueurs.
30. Systèmes bouclés (oscillateurs exclus).
31. Instabilités et phénomènes non-linéaires.
32. Ondes : propagation et conditions aux limites.
33. Ondes acoustiques.
34. Résonance.
35. Oscillateurs auto-entretenus.
36. Couplage des oscillateurs.
37. Filtrage de signaux.
38. Régimes transitoires.
39. Phénomènes de transport.
40. Phénomènes dissipatifs.

# 13 Rapport sur la leçon de physique

**Déroulement de l'épreuve**

Cette épreuve consiste en la présentation d'une leçon de 50 minutes, dont le sujet a été tiré au sort par le candidat parmi une liste qui figure dans le rapport de l'année précédente. A l'issue de la présentation, le jury interroge le candidat durant une vingtaine de minutes. Cet entretien permet au jury de juger de la solidité des connaissances du candidat, de l'interroger sur ses choix ou d'aborder des points de la leçon qui seraient restés obscurs ou ambigus.

Le candidat dispose de quatre heures pour préparer sa leçon. Au cours de cette préparation, il a accès à l'ensemble des documents de la bibliothèque du concours. Cette bibliothèque possède de très nombreux ouvrages, de tous niveaux, dont la liste est disponible en ligne sur le site http://agregation-physique.org/. Le candidat bénéficie également durant cette préparation du soutien du personnel technique pour la mise en place du matériel expérimental souhaité pour illustrer la leçon. Les expériences sont préparées et réalisées conformément aux instructions du candidat, cependant leur présentation devant le jury s'effectue sous la seule responsabilité du candidat et en l'absence de technicien.

Un ordinateur et un vidéoprojecteur sont disponibles dans chaque salle. Le candidat peut ainsi projeter des documents tirés d'une base de données (schémas descriptifs, animations, photographies...) et classés par thèmes. Les programmes usuels (Word, Excel, Maple, ...) sont installés sur les ordinateurs.

**Remarques générales**

La leçon est une épreuve permettant au jury d'évaluer les capacités du candidat à enseigner, c'est-à-dire à transmettre un message clair et cohérent qui s'appuie sur des connaissances maîtrisées. Il ne s'agit donc pas de tenter d'éblouir le jury en exposant rapidement une vaste étendue de connaissances sur le sujet présenté, mais de se placer dans une situation d'enseignement devant un public d'étudiants qui découvriraient pour la première fois le sujet de la leçon.

Cette mise en situation se fait en premier lieu par le choix que fait le candidat du niveau de sa leçon : classes préparatoires, première année, seconde année ou troisième année de licence. Ce niveau doit être clairement indiqué par le candidat au début de sa présentation, permettant ainsi au jury de se mettre en lieu et place d'un bon étudiant du niveau considéré.

Cette séquence d'enseignement n'est pas une conférence décontextualisée. Le candidat doit avant tout se poser les questions suivantes lors de sa préparation :

- quelles sont les connaissances nécessaires à la compréhension de la leçon, compte tenu du niveau choisi ?
- quels sont les objectifs de la leçon ?

Ce questionnement permet d'assurer la cohérence de la présentation et de l'inscrire dans une progression pédagogique.

Le cadre étant bien défini, le candidat peut indiquer au jury, au début de sa leçon les pré-requis nécessaires. Il peut également, dans sa conclusion, préciser les prolongements possibles de cette leçon.

Les leçons proposées sont diverses : certaines permettent l'introduction de nouvelles notions (notion de photon, introduction au facteur de Boltzman, viscosité d'un fluide...) alors que d'autres situées en fin de progression permettent une synthèse grâce à des exemples ou un éclairage nouveau sur des notions

déjà présentées aux étudiants (exemples de phénomènes quantiques, résonance, lois de conservation...).

Cette réflexion préliminaire sur le cadre de la leçon, sur sa forme et sur ses objectifs fait partie des qualités pédagogiques que le jury souhaite évaluer. Elle permet également au candidat de mieux préciser ses choix, d'améliorer la cohérence de sa présentation et de se détacher de ses notes.

Une leçon cohérente menée à un niveau modeste et bien illustrée est préférable à une leçon trop ambitieuse présentant des notions complexes mal maîtrisées par le candidat.

Ainsi, bien que les leçons soient issues d'une liste connue à l'avance, il n'existe pas de leçon type ou étalon à l'aune de laquelle le jury évaluerait toute leçon. La présentation est le fruit des réflexions du candidat, de ses connaissances, de son recul et de ses choix pédagogiques. Il n'y a donc aucun « plan type » prédéfini qu'attendrait le jury pour une leçon donnée.

Rappelons une évidence : l'intitulé des leçons en impose le sujet, même si c'est de façon assez large. Tout développement hors sujet, même correctement traité, est mal perçu par le jury, qui considère que le candidat n'a pas compris le sujet, ou qu'il a tenté de le contourner. Inversement, il serait pénalisant de ne traiter dans l'exposé qu'une partie du sujet.

Une leçon a pour objectif de communiquer quelques messages forts auxquels le candidat aura réfléchi en cours d'année et qu'il pense impératif de transmettre à son auditoire. Ces messages, peu nombreux (deux ou trois) constituent le cœur de la leçon. Ils sont donc à traiter en priorité et doivent ressortir clairement de l'exposé. Il ne s'agit pas de proposer un traitement exhaustif du sujet au détriment de la clarté et de la précision, mais d'introduire quelques notions importantes. Il n'est pas nécessaire de chercher à tout prix à être systématiquement original en présentant des exemples ou des applications complexes, difficiles à exploiter et peu représentatifs.

La présentation ne doit pas se borner à une simple recopie de pages de manuels, que ce soit au tableau ou sur des transparents. Il faut donner du sens aux concepts présentés afin de permettre leur acquisition par les étudiants. Pour cela, il faut prendre le temps de définir soigneusement les grandeurs nouvelles, de fournir les ordres de grandeurs nécessaires à la justification des modèles choisis, d'illustrer par des exemples ou des expériences simples, et de commenter les résultats obtenus. Les concepts présentés ne peuvent être appropriés par le public étudiant que s'ils sont réinvestis clairement au cours de la leçon. Les illustrations choisies, dont le choix témoigne des qualités pédagogiques du candidat, doivent être en nombre limité, ce qui en permet une bonne exploitation. Il ne s'agit pas de présenter un vaste catalogue d'exemples abordés de manière superficielle, destinés à montrer au jury l'étendue de ses connaissances, mais de choisir quelques exemples variés. D'autre part, certains candidats se trompent d'objectif en développant exagérément les exceptions (parfois mal maîtrisées) à une loi avant d'en avoir présenté tous les aspects. Par exemple, dans la leçon 9 portant sur la viscosité des fluides, l'essentiel de l'exposé doit porter sur les fluides newtoniens : le cas des fluides non newtoniens, s'il peut être brièvement mentionné ou présenté, ne doit pas prendre trop de temps et faire perdre de vue le message principal.

Le jury n'évalue que les notions effectivement présentées par le candidat. Si le candidat juge tel exemple intéressant, il faut qu'il dégage le temps nécessaire à sa présentation et qu'il ne se contente pas de l'évoquer. Le jury se met à la place d'un étudiant et ne cherchera pas à compléter le message du candidat. En d'autres termes, l'implicite ne sera pas explicité par le jury.

Les illustrations expérimentales sont vivement encouragées. Dans la plupart des cas, il est recommandé de présenter un schéma clair et annoté de son expérience soit au tableau, soit sur transparent. L'expérience peut être qualitative mais doit être interprétée avec soin et exploitée au maximum. Il n'est pas nécessaire de multiplier ces expériences mais il est indispensable de bien les utiliser.

Certaines leçons se prêtent bien à des approches historiques, par exemple en introduction à la mécanique quantique, même si, en l'occurrence, d'autres approches sont bien sûr possibles. Le jury apprécie les approches historiques lorsqu'elles sont présentées avec soin, en respectant la chronologie des questionnements et des expériences présentées. De plus, les expériences historiques doivent être présentées très clairement pour dégager en quoi elles permettent de répondre (ou pas) à la question posée. Le jury est très sensible à la rigueur et à la cohérence des interprétations expérimentales.

*La forme de la présentation.*

Beaucoup de candidat choisissent de laisser le plan au tableau ou de l'écrire à l'avance. Il ne s'agit pas d'une demande du jury. Il n'est pas du tout indispensable de laisser le plan de la leçon au tableau, en particulier lorsque celui-ci occupe la moitié de l'espace disponible. Cependant, il est essentiel que ce plan apparaisse clairement au cours de la présentation et il faut toujours réécrire le titre des paragraphes afin de permettre au jury de suivre.

Le candidat doit se soucier de la lisibilité de son exposé. Suivre une leçon dans le noir écrite à la craie bleue, lire des transparents écrits en vert, mal projetés, visualiser des diapositives minuscules est pénalisé par le jury.

De même, certaines expériences très encombrantes placées sur la paillasse peuvent gêner le bon suivi de la leçon. Il est tout à fait possible de disposer le matériel sur une table à proximité de la paillasse ou de demander au jury de se déplacer si nécessaire.

Certains candidats choisissent de présenter tout ou partie de leurs calculs sur transparent. Le jury déconseille fortement ce type de présentation. La lecture d'un calcul ne présente pas d'intérêt et ne permet pas de juger le candidat. De plus, très souvent, le temps ainsi gagné par le candidat n'est pas exploité pour expliquer clairement les origines des équations et pour commenter les résultats obtenus. Un calcul ne doit pas être raconté mais être effectué au tableau. Le jury rappelle qu'un calcul ne présente pas d'intérêt intrinsèque, mais qu'il doit être explicité par un énoncé clair de ses objectifs.

Il est admis que le candidat saute le détail de longs calculs fastidieux et ne donne que le résultat final après avoir bien posé le problème et précisé les approximations faites. S'il l'estime nécessaire, le jury peut demander des précisions sur les étapes intermédiaires. D'une manière générale, toutes les grandeurs mises en jeu doivent être définies avec soin.

Le candidat dispose de documents d'une banque de données qu'il peut projeter au jury. Ces diapositives permettent de gagner du temps dans le cas de schémas complexes ou de tableaux de valeurs. Elles ne sont pas destinées à remplacer systématique le tracé d'un schéma simple. Par exemple, dans la leçon 34 portant sur le principe de Fermat, il n'est pas justifié d'utiliser une diapositive pour représenter un simple chemin entre deux points A et B. Rappelons également que lorsque l'on utilise une diapositive toute faite, il importe d'utiliser les mêmes notations ou d'indiquer la correspondance entre les notations de la diapositive et celles qui sont utilisées dans l'exposé. De même, il est indispensable de respecter une uniformité de notation entre les calculs menés au tableau et ceux présentés sur transparents. Signalons enfin que la base de données a été construite à partir de schémas ou d'illustrations (soigneusement) scannés sur des ouvrages de la bibliothèque. Mais la présence d'un document dans la base de données n'est pas un gage absolu de sa qualité, et le candidat doit réfléchir à la pertinence de ses choix pour illustrer clairement tel aspect de la leçon.

Pour finir, le jury apprécie les leçons menées avec dynamisme et enthousiasme, témoignant du plaisir du candidat à transmettre son intérêt pour les sciences physiques.

***Remarques particulières sur quelques leçons***

Leçon 1 : Il importe de distinguer le cas du contact ponctuel et celui du contact étendu sur une surface. La distinction de nature entre les deux lois de Coulomb : condition nécessaire de non glissement et loi du frottement de glissement, n'est pas suffisamment dégagée. Les phénomènes d'hystérésis associés au frottement solide sont oubliés.

Leçon 2 : Les illustrations peuvent également concerner la mécanique des fluides. Il est avantageux de supposer connues les lois de composition des vitesses et des accélérations accompagnant un changement de référentiel.

Leçon 3 : Les effets indésirables d'un mauvais équilibrage ne se limitent pas à une simple usure des paliers. Les notions d'axes principaux d'inertie et de matrice d'inertie permettent de traiter efficacement cette leçon

Leçon 4 : Les hypothèses de l'approximation sont très rarement énoncées clairement et encore plus rarement vérifiées dans le traitement des applications. L'équation de précession est un concept utile.

Leçon 5 : Le titre est général. Les lois de conservation sont à illustrer absolument et la physique est généreuse en exemples variés. Les exemples les plus pertinents sont ceux où les deux corps sont de masses comparables. Il est très maladroit d'insister sur des illustrations où justement (le système étudié n'étant par exemple pas isolé), il n'y a pas de conservation simple.

Leçon 6 : Il n'entre pas dans le cadre de cette leçon de démontrer la transformation de Lorentz-Poincaré. La notion d'événement est un outil central.

Leçon 7 : La forme plus complexe des lois de la dynamique peuvent rendre les exemples choisis très techniques. Il convient de choisir des illustrations simples où les effets relativistes apparaissent rapidement. L'étude des collisions peut bien évidemment entrer dans le cadre de cette leçon. Ne pas oublier que les lois de conservation sont également un outil de découverte de particules nouvelles, indétectables directement.

Leçon 8 : Il est difficile de bien dégager la physique du modèle de l'écoulement parfait et de ses limites sans faire appel à la notion de viscosité que l'on pourra supposer connue. Les conditions aux limites imposées à un fluide s'écoulant autour d'un obstacle solide doivent être justifiées. L'interprétation énergétique de la relation de Bernoulli est très mal connue.

Leçon 9 : Il importe de mettre clairement en évidence le caractère diffusif des forces de viscosité. Dans l'illustration expérimentale de l'écoulement de Couette plan, il faut s'interroger si l'on est en régime permanent.

Leçon 10 : La force de tension superficielle est très mal décrite et comprise ; cette notion permet pourtant d'interpréter de nombreux résultats de façon simple et concrète. L'étude énergétique de l'interface doit s'appuyer sur une thermodynamique rigoureuse, où les systèmes et transformations étudiés sont définis avec une grande précision.

Leçon 11 : Le théorème d'équipartition de l'énergie est un théorème limite dont il faut bien connaître les conditions de validité (voir aussi leçon 50). Le calcul de la pression cinétique nécessite de choisir une distribution des vitesses, qui peut être simple mais qui doit être cohérente.

Leçon 12 : les deux premiers principes de la thermodynamique peuvent être considérés connus. Les notions de fonction caractéristique et de « variables naturelles » restent très floues et abstraites. Pour fixer les idées, il serait intéressant d'établir ou d'utiliser l'expression analytique explicite d'une fonction caractéristique simple. Les applications doivent être concrètes, et ne pas se limiter aux relations de Clapeyron entre les coefficients thermo-élastiques d'un fluide homogène.

Leçon 13 : L'analogie entre la notion de potentiel thermodynamique et celle d'énergie potentielle en mécanique, bien qu'importante, ne doit pas être poussée trop loin

Leçon 14 : La notion d'entropie échangée est très mal définie. Les candidats devraient s'interroger sur la température à considérer dans l'expression de cette quantité.

Leçon 15 : Les applications ne se limitent pas au moteur de Stirling et doivent rester concrètes.

Leçon 16 : Les potentiels thermodynamiques ne servent pas seulement à prédire l'équilibre, mais aussi à prévoir le sens d'évolution d'un système diphasé hors équilibre et à interpréter le diagramme des états.

Leçon 17 : Les exemples ne se limitent pas à l'interprétation statistique de la détente de Joule Gay-Lussac. Il est intéressant de faire le parallèle entre la configuration microscopique la plus probable du système et l'état macroscopique d'équilibre thermodynamique. On peut s'intéresser à la notion de température au cours de cette leçon.

Leçon 18 : On peut introduire les statistiques quantiques à l'occasion de cette leçon, et s'intéresser à la limite classique.

Leçon 19 : L'intérêt de la notion de corps noir, et son lien avec celle de rayonnement d'équilibre, doivent apparaître clairement. Des bilans radiatifs dans des situations concrètes permettent alors de mettre en œuvre cette notion. Les lois de base du rayonnement thermique sont établies en situation d'équilibre ; il convient de s'interroger sur la validité de leur application à des situations hors-équilibre.

Leçon 20 : Le jury a regretté de ne pas avoir vu d'illustration expérimentale, même simple, des transferts thermiques. Les expériences de mise en évidence de la diffusion de particules doivent être réalisées dans des conditions où le phénomène de convection n'est pas dominant.

Leçon 21 et 22 : Dans ces deux leçons, le plus grand soin dans la définition des orientations et des conventions de signe s'impose. Les applications doivent occuper une place significative dans la présentation. Ce ne sont pas les machines de technologie complexe qui illustrent le mieux la leçon 22.

Leçon 23 : Il ne faut pas occulter les aspects pratiques : production des champs magnétiques, détection de la résonance.

Leçon 24 : L'étude est clarifiée si elle s'appuie dès le départ sur un exemple concret. Les notions de système linéaire et de fonction de transfert doivent être précisément définies.

Leçon 25 : L'analyse de Fourier est centrale dans cette leçon, et les oscilloscopes numériques permettent de la mettre en œuvre très facilement. Il est tout à fait possible d'étudier des systèmes non linéaires.

Leçon 26 : Il est important de savoir justifier la forme générale d'une onde progressive et d'une onde stationnaire. Si la notion d'impédance est utilisée, il faut préciser pour quel type d'onde elle s'applique.

Leçon 28 : Il convient de ne pas consacrer trop de temps à présenter les circonstances (rares), où la vitesse de groupe ne s'interprète pas comme vitesse de transport de l'énergie.

Leçon 29 : La propagation guidée ne concerne pas les seules ondes électromagnétiques ou optiques. Il faut insister sur les conditions aux limites introduites par le dispositif de guidage.

Leçon 30 : Les conventions adoptées doivent être précisées avant toute discussion sur la partie imaginaire du vecteur d'onde.

Leçon 31 : Il faut s'interroger sur la dépendance en fréquence de la conductivité. L'étude peut également être menée en haute fréquence.

Leçon 32 : La polarisation de l'onde émise n'est pas toujours présentée. L'accent doit être mis sur l'interprétation physique des propriétés du rayonnement dipolaire électrique.

Leçon 33 : Le caractère « variationnel » du principe de Fermat doit clairement ressortir. Cette leçon peut être l'occasion d'introduire le théorème de Malus.
Leçon 34 : On attend d'un candidat à l'agrégation qu'il maîtrise les notions d'objet ou d'image réelle ou virtuelle avant qu'il ne traite des instruments d'optique et de leurs limites. On peut illustrer au cours de cette leçon les conséquences de la diffraction sur la formation des images.

Leçon 35 : Il faut réfléchir à l'opération de moyenne réalisée par le détecteur et il est bon de connaître quelques ordres de grandeurs à ce sujet.

Leçon 36 : Le calcul des différences de marche doit être effectué aussi simplement que possible, en exploitant au maximum les « dépliements » de rayons. L'influence de l'extension spatiale de la source sur la figure d'interférences est au cœur de la leçon.

Leçon 37 : Les phases associées aux amplitudes doivent être traitées avec soin.

Leçon 38 : La notion de facteur de forme peut être introduite sur un exemple simple. L'influence du nombre d'éléments diffractants doit être discutée.

Leçon 39 : Le Laser n'est pas la seule application de cette leçon. Le Laser He-Ne n'est pas l'illustration la plus simple. Il est maladroit d'introduire les coefficients d'Einstein dans une situation de rayonnement parfaitement monochromatique.

Leçon 40 : Les expériences réalisées à l'aide d'une cellule photoélectrique sont souvent mal comprises ou interprétées abusivement. Les candidats cernent souvent mal pourquoi la notion de photon s'est dégagée de l'effet photoélectrique et du corps noir.

Leçon 41 : Cette leçon peut être l'occasion d'introduire simplement l'équation de Schrödinger. La signification physique des différents termes de l'équation de Schrödinger n'est pas toujours connue. Le jury constate qu'un nombre significatif de candidats confondent équation aux valeurs propres et équation de Schrödinger. Enfin, les candidats sont invités à s'interroger sur les aspects dimensionnels de la fonction d'onde et sur sa signification physique précise.

Leçon 42 : On attend du candidat un choix raisonné d'un petit nombre d'exemples, traités de manière suffisamment approfondie, de manière à faire ressortir la logique propre de la mécanique quantique.

Leçons 43 et 44 : Une justification physique des conditions aux limites adoptées est attendue. Pour la leçon 43, il faut s'interroger sur la définition du facteur de transmission de la barrière.

Leçon 45 : L'énergie est un point central et les applications ne doivent pas être traitées trop rapidement en fin de leçon.

Leçon 46 : Le phénomène de battement (comme son analogue quantique) est au cœur de la leçon.

Leçon 47 et 48 : Dans le cas de la présentation des interactions de Van der Waals, la nature de ces interactions doit être précisée ainsi que l'origine de la dépendance en $r$.

Leçon 49 : La relation entre les paramètres macroscopiques du milieu et la modélisation microscopique doit être explicitée.

Leçon 51 : L'origine microscopique de l'interaction d'échange doit être discutée. L'influence de la température sur les propriétés magnétiques est au cœur de la leçon.

Leçon 52 : L'intérêt du champ H doit être clairement dégagé. L'obtention expérimentale du cycle d'hystérésis doit être analysée.

Leçon 53 : Dans cette leçon, il est important de bien distinguer les grandeurs microscopiques et les grandeurs moyennes.

Leçon 54 : L'analyse du seul circuit RLC est très insuffisante pour cette leçon. Le phénomène de résonance ne se limite pas aux oscillateurs à un degré de liberté.

Leçon 55 : L'analyse de l'anharmonicité des oscillations du pendule pesant ne constitue pas le cœur de la leçon. Différents effets des non linéarités doivent être présentés.

**Remarques sur quelques nouvelles leçons de la prochaine session**

Les titres de certaines leçons ont été modifiés.

*20. Phénomènes de transport. Illustration(s).*
Il s'agit de dégager les caractéristiques fondamentales des phénomènes de transport et de les illustrer dans différents domaines de la physique.

*33. Présentation de l'optique géométrique à l'aide du principe de Fermat. Exemples.*
On demande de bien montrer comment les lois de l'optique géométrique peuvent être déduites du principe de Fermat.

*39. Absorption, émissions spontanée et induite du rayonnement. Caractéristiques et applications.*
Il s'agit de mettre en évidence les caractéristiques des émissions et absorptions et de présenter en détail une ou plusieurs applications.

Une nouvelle leçon est proposée : *Illustrations de l'intérêt de la notion de symétrie dans différents domaines de la physique*
Cette leçon doit mettre en évidence les conséquences des symétries en physique. Elle ne doit pas se borner à des calculs de champs électromagnétiques. Le jury jugera en partie la leçon sur la pertinence et la variété des exemples proposés par le candidat.

## 14 Rapport sur la leçon de chimie

### Généralités

Le présent rapport concerne les épreuves de la session 2010. Il est destiné à aider les candidats à préparer l'épreuve orale de chimie de la prochaine session. Les rapports édités depuis la session 2003 sont toujours disponibles à l'adresse suivante : http://agregation-physique.org. Leur lecture est vivement conseillée aux candidats, les remarques qu'ils contiennent restant toujours d'actualité.

Contrairement aux années précédentes, les intitulés des leçons de chimie de la session 2010 ne se reportaient plus à des niveaux particuliers de classe mais à des niveaux soit lycée (L), soit classes préparatoires (CP). Ainsi, pour une leçon prévue à un niveau L, le candidat pouvait utiliser différentes notions qu'elles aient été vues en série scientifique ou en série sciences et technologie de la santé et du social ; il en est de même pour les leçons des classes post-baccalauréat. Pour de nombreuses leçons, il peut alors être sensé de ne pas suivre à la lettre le programme d'une classe donnée ou le déroulé d'ouvrages, et de ne pas alourdir l'exposé en plaçant des notions théoriques en pré-requis.

Si certaines recommandations de ce rapport sont spécifiques à la session 2010, d'autres ont déjà été formulées dans ceux des années précédentes. Cependant, devant la répétition de certaines erreurs tant dans la pratique expérimentale que dans la démarche pédagogique, il parait important de réitérer certains points.

Durant cette session, le jury a assisté à des présentations d'excellente qualité au cours desquelles les candidats ont pu montrer leur aptitude de mise en situation à travers une démarche scientifique rigoureuse révélant des connaissances étendues tant théoriques qu'expérimentales ainsi qu'une approche démontrant la maîtrise de leurs savoirs et leurs capacités à les transmettre.

Cependant, lors de certaines prestations, le jury a regretté chez certains candidats des lacunes graves pour de futurs enseignants. De même, le manque évident de construction d'un raisonnement face à une problématique, le manque de rigueur dans l'exposé des notions ou des résultats expérimentaux ou le manque d'esprit critique ne sont pas acceptables et ont été sévèrement sanctionnés.

### La leçon de chimie

Après une préparation d'une durée de 4 heures, les candidats disposent de 50 minutes pour présenter l'exposé de leur leçon. Un entretien avec les membres du jury d'une vingtaine de minutes environ fait suite à cet exposé.

### La préparation (4 heures)

**Les ressources documentaires**

Pendant la préparation de la leçon, les candidats ont accès à une bibliothèque contenant des ouvrages du secondaire et du supérieur, ainsi que des tables de données, quelques articles et revues spécialisées. Ces ouvrages peuvent être transportés dans la salle de préparation et de présentation de la leçon.

Par ailleurs, la salle de présentation est équipée d'un ordinateur où sont stockés des documents numérisés ; un vidéoprojecteur est à leur disposition. Les ordinateurs disponibles contiennent également des logiciels de traitement de données et certains logiciels de simulation. Des transparents (non fournis) peuvent également être réalisés à la main et utilisés avec un rétroprojecteur.

Le jour du tirage au sort, les candidats peuvent visiter les lieux et découvrir les documents numérisés à disposition.

Ces différentes ressources doivent aider les candidats, après lecture attentive de l'intitulé de la leçon, à bâtir un plan, à rechercher les protocoles d'expériences possibles et à prévoir les différentes illustrations iconographiques utiles lors de la présentation.

**Le rôle de l'équipe technique**

Les candidats bénéficient pendant la préparation de l'aide d'une équipe technique. Ils doivent, après avoir pris connaissance de leur sujet, fournir à cette équipe une fiche comportant la liste détaillée du matériel et des produits demandés. Compte tenu des contraintes locales, il peut parfois être nécessaire d'adapter un protocole issu de la littérature. L'équipe offre son aide notamment pour la prise en main de logiciels ou l'acquisition de mesures répétitives et apporte son assistance à la demande du candidat ~~et~~ en respectant ses indications pour la mise en place et la réalisation de certaines expériences, le candidat peut bénéficier de cette assistance durant tout le temps de la préparation.

La mise en œuvre effective des expériences et leur exploitation sont naturellement sous la responsabilité du candidat. Il est conseillé, pendant la préparation, d'avoir testé toutes les manipulations présentées devant le jury afin d'éviter toute improvisation au moment de l'épreuve. Le jury conseille également de réfléchir soigneusement pendant la préparation aux étapes qui seront présentées, le candidat veillera ainsi à disposer en quantités suffisantes du matériel et des produits qui lui seront utiles lors de la présentation. Pré-peser ou mesurer les quantités de réactifs utiles peut permettre de gagner un temps précieux lors de la réalisation de certaines manipulations.

Le jury invite également les candidats à consulter pendant la préparation la base de données des documents numérisés, ce qui leur évitera de préparer des transparents manuels moins lisibles alors que leurs équivalents existent par ailleurs dans la base. Toutefois il convient de garder un œil critique par rapport aux contenus de ces documents numérisés et de les adapter aux objectifs pédagogiques recherchés.

Le jury regrette que dans certaines leçons certains candidats échouent dans l'interprétation des données enregistrées, par une méconnaissance avouée du logiciel, alors que l'équipe technique peut apporter l'aide nécessaire au cours de la préparation.

**La présentation de la leçon (50 minutes)**

**L'exposé** dure au maximum 50 minutes. Le jury avertit lorsque le temps de présentation approche de son terme (cinq minutes avant la fin, correspondant pour rappel à 10 % du temps de présentation). Les leçons écourtées significativement sont sanctionnées et les candidats dépassant les 50 minutes réglementaires sont interrompus. La gestion du temps est importante : il convient de ne pas déséquilibrer la leçon en traitant à la hâte et, par conséquent, de manière confuse dans les dernières minutes, un pan entier du sujet proposé. Les dernières minutes de la leçon sont souvent mal utilisées : la conclusion doit être pensée à l'avance et ne pas reprendre mot pour mot l'introduction. La leçon a permis, en principe, d'avancer dans la compréhension de la chimie et cela doit apparaître naturellement en fin d'exposé.

Lors de l'exposé, les candidats peuvent utiliser plusieurs moyens de communication : tableau, vidéoprojecteur, rétroprojecteur. Souvent, les candidats le font avec dextérité et efficacité. Il est cependant maladroit de présenter un tableau rempli à l'avance. Le jury recommande également de laisser apparent le plan de l'exposé que ce soit sur le tableau ou sur transparent. Les équations des transformations chimiques et les calculs numériques importants vis-à-vis du sujet doivent être par contre, dans la mesure du possible, présentés par le candidat sur le tableau et non sur transparent au cours de l'exposé. Le vocabulaire ne doit pas être relâché mais précis. Enfin, les candidats doivent se détacher suffisamment de leurs notes pour donner à la présentation le dynamisme nécessaire.

Le jury souhaite insister cette année sur plusieurs points :

- Quel que soit le titre de la leçon, l'exposé doit être contextualisé et inclus dans une démarche d'apprentissage à un niveau donné (lycée ou classes préparatoires). Les choix des notions abordées pendant la leçon doivent être justifiés en regard de cette démarche, qu'il s'agisse de savoirs nouveaux ou d'une mise en perspective par l'expérimentation de savoirs théoriques déjà acquis. En ce sens, la leçon ne peut en aucun cas être conçue par le candidat comme une séance de travaux pratiques, elle doit s'articuler comme une progression des savoirs et savoir-faire à acquérir à un niveau donné une fois l'exposé achevé. Les expériences présentées peuvent alors permettre d'appréhender, de valider ou démontrer les limites de certains modèles en s'appuyant sur des exemples concrets rencontrés au laboratoire ou dans l'industrie. C'est en particulier le cas des leçons qui apparaissent de par leur titre comme très expérimentales.
- De plus, la présentation ne saurait être uniquement un exposé qui se juxtapose à un précédent. En cela, l'introduction ne peut se limiter à des pré-requis, mais les concepts doivent être appréhendés de façon plus globale (transdisciplinaires entre autres) par rapport aux connaissances supposées assimilées jusque là par les élèves auxquels s'adresse le candidat.
- Le jury attend également de la part des candidats une maîtrise des concepts théoriques énoncés. Il n'est pas concevable pour un futur enseignant d'exposer des notions qu'il ne domine pas. Ainsi les structures, les noms des composés chimiques utilisés lors de la présentation doivent être connus ainsi que leurs propriétés physico-chimiques élémentaires. Les états de la matière doivent être précisés lors de l'écriture des équations de réaction, même en chimie organique ! Certaines notions fondamentales comme la notion d'élément chimique, la variance, la définition d'une transformation totale, les phénomènes de corrosion et les courbes intensité-potentiel posent toujours beaucoup de problèmes aux candidats.
- Même si le jury note un réel effort de la part des candidats pour illustrer leur démarche par l'expérimentation, certaines prestations n'en comportaient aucune. Or aucune leçon ne saurait être constituée uniquement de calculs formels, ne présentant que des modèles théoriques déconnectés de

toute réalité et sans illustrations pratiques ; il en est notamment ainsi des leçons qui traitent des concepts thermodynamiques, cinétiques ou de la description microscopique de la matière. Une leçon non illustrée sera donc toujours sanctionnée.

**Les expériences** doivent être présentes dans toutes les leçons. Elles permettent d'une part d'illustrer la leçon et d'autre part de mettre en valeur les compétences expérimentales du candidat.

En ce qui concerne leur réalisation, le jury a aussi pu remarquer de façon récurrente que les candidats faisaient souvent preuve de peu de recul par rapport aux protocoles expérimentaux qu'ils mettaient en œuvre, laissant paraître une démarche scientifique biaisée. Les protocoles types issus de la littérature, même de référence, ne doivent pas être considérés comme faisant foi dans toutes les circonstances et doivent être adaptés aux choix pédagogiques du candidat. Le jury apprécie fortement de la part d'un candidat qu'il fasse preuve d'esprit critique dans la mise en œuvre des protocoles et qu'il diversifie ses sources. La maîtrise des protocoles évite bien souvent au candidat d'énoncer des généralités à partir des données d'une seule expérience, mais d'adapter ces résultats à sa progression.

Les expériences doivent être abouties et, au cours de l'exposé, doivent conduire, lorsqu'elles sont qualitatives, à des conclusions et, lorsqu'elles sont quantitatives, à des exploitations rigoureuses. Par exemple, le candidat ne peut se contenter de présenter une courbe en cinétique obtenue en préparation avec pour seul commentaire : « on remarque que les quantités de matière évoluent de façon non linéaire au cours du temps ».

Le jury déplore également chez beaucoup de candidats la démarche qui consiste en premier lieu à exposer des modèles théoriques, voire les résultats attendus, puis le protocole choisi et enfin à confirmer par un résultat expérimental ce qui a été énoncé. La situation la pire étant celle où l'expérience, pour une raison ou pour une autre, ne confirme pas le modèle énoncé.

Le jury note par ailleurs l'effort sur les calculs d'incertitudes, mais il déplore parfois la nature des facteurs pris en compte qui ne reflètent pas toujours la réalité expérimentale, notamment lors des dosages. Les confusions entre calculs d'incertitudes et écarts-types sont également nombreuses dans ce type d'analyse. De même le jury rappelle que le nombre de chiffres significatifs donné pour un résultat fait partie intégrante d'une démarche scientifique. Il est également rappelé que la différence entre un résultat trouvé et une indication fournie par le fabricant, qui n'est pas une donnée théorique, n'est pas une incertitude sur la valeur.

Si le tracé d'une courbe a été réalisé en préparation, il convient de reprendre deux ou trois points devant le jury afin de prouver la reproductibilité de la méthode.

Les outils de simulation ne sont que trop peu utilisés par les candidats alors qu'ils permettent d'illustrer avec les précautions nécessaires certaines notions théoriques ou de justifier certains choix de protocoles expérimentaux. Mais, bien évidemment, la simulation ne doit pas se substituer purement et simplement à l'expérimentation et doit compléter et étayer des résultats expérimentaux.

Les manipulations doivent être réalisées avec soin et maîtrise des conditions opératoires ainsi qu'en respectant les consignes élémentaires de sécurité. Le jury souhaite apporter en ce sens quelques commentaires, suite à de nombreuses erreurs constatées lors des présentations :

- Les caractéristiques et modes de fonctionnement des appareils utilisés doivent être connus par le candidat. Il est ainsi aberrant que le candidat présente le principe du spectrophotomètre à l'aide de composants physiques mais qu'il ignore ensuite quel système dispersif est inclus dans le spectrophotomètre qu'il utilise.
- Les électrodes et les électrolyseurs ne sont pas des boites magiques, leurs constitutions et leurs modes de fonctionnement doivent être connus.
- Lors de mesure d'absorbance, la solution dans la cuve doit être homogène et ne doit pas comporter par exemple de bulles d'air. De même, des mesures sur des solutions présentant des absorbances supérieures à 2 sont peu probantes, alors même que le candidat a au préalable (ce qui est malheureusement trop rare) mis en évidence ou indiqué les limites de la loi de BEER-LAMBERT.
- Les suivis cinétiques sont rarement menés à leur terme, amenant les candidats à déterminer des temps de demi-réaction ne correspondant en rien à leurs conditions expérimentales initiales.
- La démonstration de linéarité de l'absorbance ou de la conductance en fonction de la concentration déterminée sur trois points n'est pas probante, surtout si la fonction obtenue ne passe pas par l'origine (ce point n'est d'ailleurs jamais abordé et mérite discussion). Dans le même sens un commentaire sur la valeur du coefficient de corrélation obtenu est attendu lors de toute régression linéaire.

- Lors des expériences d'électrolyse il est vivement conseillé de maitriser les conditions de tension et de courant à appliquer : il ne sert en effet à rien d'appliquer 30 V pour l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium.
- Il est parfois préférable de réaliser une caractérisation plutôt qu'un calcul de rendement sur un produit non purifié lors de la synthèse d'un produit organique. Cette caractérisation est cependant souvent mal réalisée, l'utilisation du banc KOFLER ou du réfractomètre d'ABBE en sont des exemples récurrents : quantité de produit excessive, nettoyage absent ou approximatif. De même le principe de la révélation des CCM sous irradiation UV, même lorsqu'il est mis en pratique par le candidat, reste bien souvent une énigme pour lui.
- L'utilisation de la verrerie reste couramment peu assurée ; faut-il rappeler que les pipettes jaugées lors de la coulée doivent notamment être tenues verticalement et le récipient à 45 degrés, la pipette étant posée sur ledit récipient ?
- En ce qui concerne la sécurité, le jury rappelle que l'usage des lunettes est obligatoire pour la manipulation de quasiment tous les produits chimiques. En revanche, les gants doivent être utilisés avec lucidité et uniquement lors de prélèvements ou manipulations de substances dangereuses et nocives, puis ils doivent être jetés. Il est aberrant de voir le candidat enlever ses gants, les poser consciencieusement sur la paillasse et les remettre 10 minutes après pour la manipulation suivante, tout comme de le voir, les mains gantées, écrire au tableau ou, pire, s'essuyer le front....
- La réactivité de certains composés, en particulier les métaux alcalins et les dihalogènes, apparait très mal connues par les candidats et a pu amener dans certains cas le jury à stopper les manipulations entreprises.

La chimie est une science expérimentale, ce qui n'en fait pas une discipline irréfléchie, elle doit amener à des résultats précis et argumentés, notamment lors de la réalisation des expériences ou de la confrontation à la théorie.

**L'entretien (20 minutes environ)**

Les questions du jury ont plusieurs objectifs. Le premier est d'amener les candidats à corriger d'éventuelles erreurs ponctuelles. Le second, essentiel, est de vérifier la capacité des candidats à faire preuve de réflexion, tant dans le domaine théorique que dans le domaine expérimental. L'étendue des connaissances des candidats est parfois mise en évidence lors de cet entretien, mais le jury tient à faire savoir qu'il est sensible à la pertinence de la réflexion mise en jeu et à la capacité du candidat à proposer des hypothèses raisonnables face à une situation parfois inattendue.

**Remarques particulières**

(Les numéros indiqués correspondent aux titres des leçons de chimie de la session 2010)

Leçons 1, 3, 24, 41 : les interactions inter et intramoléculaires sont mal connues et rarement évoquées spontanément pour expliquer certaines observations expérimentales (effets thermiques, valeurs de constantes physiques).

Leçons 1, 23, 24 : la cohérence entre les différentes parties doit apparaître.

Leçons 17, 18, 21, 22 : il ne s'agir pas de faire un TP, mais une leçon ou les choix sont justifiés et faire ressortir une progression. Dans la mesure du possible il est attendu des méthodes « modernes » de dosage.

Leçons 6, 8, 19 : l'origine de la couleur d'une solution, qu'elle contienne un complexe ou une substance organique reste incomprise de la majorité des candidats.

Leçons 25, 26, 32, 33, 34 : les calculs formels ou les modèles théoriques sont trop souvent déconnectés de la réalité. Des illustrations sont attendues.

Leçons 15, 30, 36, 38, 39 : les courbes intensité-potentiel sont souvent mal maîtrisées. Le jury invite les candidats à approfondir leurs connaissances dans ce domaine, qui ne s'improvise pas.

Leçons 3, 14, 15, 35, 36 : des exemples plus variés en lien avec l'industrie et la vie courante sont attendus.

Leçons 4, 11, 12, 13, 19, 20, 40 : des exemples concrets sont attendus. Les conditions opératoires sont couramment mal maitrisées.

Leçons 28, 29, 30, 33 : ces leçons doivent être centrées sur les aspects expérimentaux les plus variés, tant qualitatifs que quantitatifs, tout en conservant une cohérence d'ensemble.

## Conclusion

La chimie est présente dans de nombreux aspects de la vie quotidienne. Elle est aussi au cœur de nombreuses questions de société, dans les domaines notamment du développement durable et de l'énergie.

De nombreux candidats, en faisant preuve d'une bonne maîtrise des fondamentaux de cette discipline, ont pu montrer qu'ils en comprenaient aussi les enjeux ; le jury les félicite. Il espère que les commentaires de ce rapport aideront les autres et les futurs candidats à réussir cette épreuve.

## 15 Rapport sur le montage de physique 2010

### Introduction

Le montage est une épreuve redoutée des candidats. Pourtant, les manipulations expérimentales sont à la base des sciences physiques et devraient faire partie du savoir-faire de tout physicien. Malheureusement, bien souvent, les candidats, qui ont plutôt de bonnes connaissances théoriques, sont désemparés devant la pratique alors que la plupart du temps le simple bon sens et la curiosité permettent de mener à bien des expériences intéressantes et quantitatives.

Comme chaque année, le jury a pu assister à d'excellents montages combinant des expériences choisies avec pertinence, des manipulations soignées et des analyses correctes des résultats. En revanche, on voit encore trop de prestations faibles, soit par méconnaissance de la nature de l'épreuve, qui ne doit pas être confondue avec une leçon ou un « TP-cours », soit parce que les connaissances expérimentales sont mal maîtrisées ainsi que, trop souvent, les notions correspondantes, soit enfin parce que les expériences choisies ou leur interprétation sont hors sujet.

Ce rapport a pour objectif d'aider les candidats à se préparer à cette épreuve en donnant des indications générales ainsi que des remarques spécifiques aux différents sujets de montage.

### Déroulement de l'épreuve

Le montage de physique est la seule épreuve où le candidat a le choix entre deux sujets. Une fois ce choix effectué, il n'est pas possible de revenir en arrière. Le candidat dispose ensuite de 4 heures pour monter des dispositifs expérimentaux et réaliser des mesures illustrant le thème choisi.

A l'issue de cette préparation, la présentation devant le jury dure 40 minutes. Ce temps doit être utilisé à réaliser des mesures quantitatives et à analyser la pertinence des résultats obtenus dans le cadre du thème choisi. Durant la présentation, le jury peut être amené à se déplacer pour voir de plus près les expériences réalisées par le candidat, qui ne doit pas pour autant s'interrompre dans sa présentation.

Au terme de l'exposé, le jury interroge le candidat au sujet :

- de ses choix de protocoles expérimentaux et du matériel utilisé ;
- de ses mesures et des analyses effectuées ;
- de ses interprétations en lien avec le thème du montage.

Ces questions visent à évaluer, outre la compréhension des phénomènes physiques impliqués, les capacités du candidat à réaliser des mesures correctes et à les interpréter.

### L'épreuve de montage

Cette épreuve nécessite une **approche expérimentale** des phénomènes étudiés. Contrairement à l'épreuve de leçon, les lois physiques n'ont pas à être démontrées. Cependant, leurs domaines de validité doivent être connus car ils conditionnent les choix des protocoles expérimentaux ainsi que la discussion des valeurs obtenues lors des mesures.

Un montage ne se conçoit pas sans **mesures effectuées devant le jury avec évaluation de la précision**. Les valeurs mesurées doivent, lorsque c'est possible, être discutées et comparées à des valeurs tabulées ou attendues.

Les candidats doivent montrer qu'ils maîtrisent les protocoles utilisés pour les mesures et manipulations effectuées pendant la préparation, en les complétant par au moins une mesure réalisée devant le jury, dans des conditions identiques afin d'en montrer la compatibilité. A cette fin, il est conseillé de choisir un point situé dans l'intervalle d'étude utilisé en préparation, plutôt qu'un point extérieur.

Remarques générales issues des observations du jury de la session 2010

*Choix des expériences*

Les candidats sont libres de choisir les expériences illustrant le sujet choisi. Il n'existe pas d'expérience « incontournable ». Par ailleurs, la multiplication des montages expérimentaux peut s'avérer dangereuse. Mieux vaut deux expériences pertinentes bien réalisées et bien exploitées que quatre inabouties. Par contre, trop d'expériences sont systématiquement utilisées (voire usées) dans plusieurs (4, 5 ou plus) montages, sans aucun effort d'adaptation au sujet. Les candidats semblent avoir étudié un nombre limité d'expériences passe-partout et ne font que les reproduire sans toujours les comprendre, et doit-on le constater, souvent sans en comprendre la physique de manière précise.

Des expériences qualitatives permettant de mettre en évidence les phénomènes étudiés et de préciser les ordres de grandeurs peuvent servir d'introduction. Il ne faut cependant pas les multiplier.

Certains montages expérimentaux peuvent illustrer des sujets différents. Néanmoins, la reproduction intégrale d'un protocole vu en cours d'année pour telle ou telle expérience n'est pas toujours pertinente. Il faut en particulier prendre soin d'adapter les grandeurs physiques mesurées et interprétées au sujet du montage. Par exemple, si le circuit RLC série permet d'illustrer de manière aisée le phénomène de résonance, il est étonnant de le retrouver en filtrage ou en traitement des signaux : le signal de sortie baisse quand la sélectivité augmente, ce qui fait qu'il n'est jamais utilisé dans la pratique.

Enfin, il ne faut pas se priver des dispositifs modernes de l'électronique grand public. Par exemple, pourquoi se limiter à l'utilisation de la table à coussin d'air en mécanique, quand tous les appareils photos, téléphones portables ou autres sont équipés d'accéléromètres sensibles ?

*Préparation*

La préparation s'effectue avec l'assistance de l'équipe technique qui peut, si nécessaire, réaliser des mesures répétitives pour le candidat en suivant strictement le protocole expérimental (même erroné) établi par celui-ci. Par contre, ce n'est pas aux techniciens de choisir les composants, ni de réaliser la manipulation des logiciels de traitement de données utilisés, leur rôle se limitant à la saisie éventuelle des valeurs mesurées.

Les candidats doivent savoir qu'il n'y a pas toutes les notices des appareils, et qu'il leur est donc recommandé de choisir ceux qu'ils connaissent ou dont la notice est disponible. D'autre part, les collections ne se visitent que le jour du tirage au sort. Il est impossible d'y avoir accès entre ce jour et le moment de l'épreuve.

*Présentation*

Les candidats, dans la mesure du possible, doivent s'organiser pour présenter leurs montages de façon à ne pas passer 40 minutes à manipuler dos au jury.

De même, il faut penser à réserver une petite partie de la préparation à l'organisation du tableau. Cela permet d'éviter de perdre du temps pendant la présentation (à chercher une valeur tabulée non indiquée sur le tableau par exemple).

Il est aussi conseillé aux candidats de prendre quelques minutes avant l'arrivée du jury pour reprendre en main le début de la présentation, de manière débuter celle-ci dans de bonnes conditions.

Le jury rappelle que le tableau ne doit pas être effacé ni pendant la présentation ni au moment des questions.

*Manipulations et mesures.*

Une connaissance des principes de fonctionnement des appareils utilisés est attendue dans l'épreuve de montage. Il est consternant de voir des montages où des appareils basiques de mesure, utilisés tout au long de la présentation, sont inconnus (sonde à effet Hall dans les mesures de champ magnétique, thermocouple pour les mesures de température ...).

L'utilisation de « boîtes noires » telles que diverses plaquettes de montages électroniques, spectrophotomètre interfacé sur ordinateur ..., n'est pas à recommander aux candidats qui les découvrent lors de l'épreuve. On attend, en effet, que la signification physique et l'incidence sur les mesures des divers paramètres réglables de ces outils soient connues.

Les mêmes remarques s'appliquent aux logiciels de traitement des données utilisés. Si une FFT est obtenue d'un simple clic, bien souvent la résolution spectrale est confondue avec le déplacement des

curseurs « de part et d'autre du pic » et les paramètres d'obtention sont ignorés. Les candidats doivent de plus connaître les propriétés élémentaires de la transformée de Fourier discrète pour pouvoir interpréter correctement leurs résultats.

Si l'utilisation de logiciels est souhaitable (quand elle ne se substitue pas - en termes d'effort et de temps passé - à la physique), celle de programmes développés au sein d'une préparation et connus des seuls candidats qui en sont issus est plus contestable. Il s'avère d'ailleurs que les candidats sont souvent pénalisés quand ils utilisent ces codes, car ils n'en connaissent ni les détails ni les hypothèses sous-jacentes.

L'acquisition de données est un outil extrêmement utile, à condition que le signal existe et ait été identifié à l'aide d'appareils traditionnels (oscilloscope ou autre). On risque autrement de faire de nombreux essais « à l'aveugle » avant d'obtenir un résultat satisfaisant. Il faut d'autre part être conscient que même si le critère de Shannon est respecté, la représentation du signal peut paraître singulièrement déformée si la période d'échantillonnage est mal choisie.

En ce qui concerne les expériences d'optique, le jury voit encore trop souvent des montages mal alignés avec des images présentant des aberrations. Rappelons que de nombreux bancs d'optique existent dans la collection. Cette remarque s'applique à tous les montages où l'optique est utilisée, pas seulement à ceux qui ont trait à l'optique. D'autre part, le laser est une source pratique dans de nombreux cas, mais certains effets (cohérence spatiale ou temporelle en particulier) ne peuvent pas être mis en évidence. Attention aussi aux lasers dits « non polarisés », dont la polarisation est en fait partielle et fluctuante, ce qui peut conduire à des signaux très bruités.

Les montages d'électricité et d'électronique demandent à être clairs et ordonnés, ce qui facilitera leur dépannage en cas de problème. Les candidats doivent être conscients que la terre n'est pas nécessairement câblée sur le lieu de l'oral d'agrégation comme elle l'était à l'endroit où ils ont préparé le concours. De ce fait, ils doivent être préparés à relier des masses de manière différente de ce dont ils ont l'habitude. Cette année, le secteur triphasé n'était pas disponible dans les salles. Il le sera sans doute l'année prochaine.

Dans la présentation des mesures à l'aide de courbes, le jury attend que les grandeurs associées aux axes ainsi que leurs unités soient clairement indiquées et souhaite que les points de mesure soient facilement visibles.

*Validation des mesures*

- Les notions de barres d'erreurs, d'incertitudes, d'intervalle de confiance et les hypothèses (indépendance des variables aléatoires, nature statistique des erreurs, absences de biais) qui permettent d'établir les formules utilisées sont globalement non maîtrisées par la très grande majorité des candidats, ce qui conduit souvent à des évaluations aberrantes.

- Ne pas confondre incertitudes et erreurs systématiques. On ne peut espérer diminuer ces dernières en faisant une statistique sur plusieurs mesures.

- Penser aux incertitudes et erreurs systématiques dues aux systèmes d'acquisitions et aux traitements informatiques.

- Beaucoup de déterminations expérimentales ont une erreur de pointé, qui est souvent prépondérante devant l'incertitude provenant des appareils de mesure. Cette erreur doit donc être évaluée avec soin.

- Étudier quantitativement si les caractéristiques du montage utilisé sont dans le domaine de validité du modèle servant à l'interprétation de l'expérience.

- La proportionnalité entre deux grandeurs physiques doit être validée en traçant un graphe et non en calculant une succession de rapports.

-Les discussions sur les intervalles de confiance obtenus pour l'identification de paramètres par régression à l'aide de calculs sur ordinateur sont les bienvenues ; cependant, l'interprétation des grandeurs statistiques issues des logiciels utilisés doit être bien maîtrisée et la notion d'intervalle de confiance clairement identifiée.

**Commentaires sur certains montages:**

1 Quantité de mouvement, moment cinétique et énergie en mécanique classique.

Il faut bien différencier mécanique du point et mécanique du solide pour valider un modèle théorique. L'étude quantitative du moment cinétique est souvent négligée. Les systèmes isolés ou pseudo-isolés ne sont pas les seuls pouvant illustrer ce montage.

2 Tension superficielle.

Ce montage comporte des mesures délicates qui, si elles sont bien exécutées avec un protocole précis, peuvent mettre en valeur l'habileté expérimentale du candidat. Il peut par contre donner lieu à des prestations décevantes si les candidats ignorent les difficultés de ces mesures. L'intitulé devient *phénomènes de surface* en 2011. Le jury espère ainsi augmenter la variété des expériences possibles.

3 Dynamique des fluides.

Comme recommandé par les précédents rapports, les candidats pensent à évaluer le nombre de Reynolds mais les conclusions qu'ils en tirent sont souvent incomplètes ou erronées. D'autres limitations des modèles (Stokes et Poiseuille en particulier) sont ignorées. Le principe des anémomètres utilisés doit être connu.

4 Thermométrie.

Comme recommandé dans les précédents rapports, les candidats utilisent en général à bon escient les échelles secondaires de température (résistance de platine). Les mécanismes physiques mis en jeux dans les différents capteurs utilisés doivent être connus. La notion de point fixe est essentielle pour l'établissement d'une échelle thermométrique. Il est important de faire la différence entre mesure et repérage de température.

5 Transitions de phase.

Ce montage peut et doit être quantitatif. Il faut pour cela avoir bien réfléchi aux conditions permettant d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Dans ce domaine, les mesures « à la volée » sont souvent très imprécises. La chaleur latente peut provenir de mesures calorimétriques, pas seulement de la courbe $p(T)$.

6 Instruments d'optique

Les candidats doivent connaître et comprendre les conditions d'obtention d'images de bonne qualité. Il n'est pas suffisant d'appliquer aveuglément un protocole trouvé dans un livre. L'intitulé devient *Instrument(s) d'optique* en 2011.

7 Interférences lumineuses ; condition d'obtention.

Trop de candidats ne font pas le rapport entre leurs connaissances théoriques sur les cohérences spatiale et temporelle, et leurs observations expérimentales. Il en résulte souvent des montages mal réglés ou mal utilisés. Pourtant ce montage peut fournir des résultats quantitatifs précis si le candidat s'y prend bien.

8 Diffraction des ondes lumineuses.

La différence entre diffraction de Fraunhofer et diffraction de Fresnel doit être connue, et l'on doit s'assurer que les conditions de Fraunhofer (tant sur l'onde incidente que sur le plan d'observation) sont remplies si l'on utilise les formules associées. Rappelons que les phénomènes de diffraction peuvent s'observer avec d'autres sources lumineuses que des lasers, dont le « speckle » peut parfois nuire à la précision des mesures.

9 Spectrométrie optique.

Quel que soit l'appareil de mesure utilisé, notamment le spectromètre à entrée fibrée interfacé avec l'ordinateur, son principe et sa manipulation doivent être connus. Le prisme à vision directe doit être réservé aux observations qualitatives. Enfin, le pouvoir de résolution des appareils doit être connu et leurs limitations discutées. Dans le cas où un candidat souhaite utiliser un spectromètre qu'il a réalisé lui-même, il est rappelé que la mesure des angles au goniomètre est bien plus précise qu'avec une règle sur un écran.

10 Milieux optiquement actifs : biréfringence et pouvoir rotatoire.

Ce sujet a été moins souvent confondu avec le suivant (n°11) cette année. Le candidat doit toutefois être capable d'expliquer le principe physique des protocoles utilisés pour l'étude de la biréfringence d'une lame mince.

11 Production et analyse d'une lumière polarisée.

Il s'agit ici d'étudier les propriétés des ondes lumineuses. Il est indispensable de différencier, si possible par des expériences, polarisation partielle et polarisation elliptique. La loi de Malus est souvent mal réalisée et mal exploitée.

12 Émission et absorption dans le domaine optique.

Les remarques des années précédentes s'appliquent toujours. Ce montage est à différencier du montage n°9. Cela ne dispense pas de l'étalonnage des spectromètres, dont on doit connaître en particulier la résolution.

13 Lasers.

L'apparition des tavelures (speckle) est rarement bien comprise. La notion de cohérence temporelle doit être illustrée et discutée en fonction des différents paramètres. Le montage est souvent limité à des études sur le laser He-Ne. Les lasers à semi-conducteur présentent une alternative intéressante pour l'étude de certaines propriétés.

14 Photorécepteurs.

Il importe de distinguer les détecteurs photoniques et thermiques, notamment du point de vue de leur réponse spectrale. La notion de point de fonctionnement peut être utile pour bien expliquer et justifier un montage avec photodiode.

15 Production et mesure de champs magnétiques.

La sonde à effet Hall est souvent le seul instrument de mesure présenté dans ce montage. Trop de candidats ignorent son principe de fonctionnement. D'autre part, les mesures de champs magnétiques ne sont pas limitées à ceux qui règnent dans l'entrefer d'un électro-aimant...

16 Milieux magnétiques.

Ne pas se limiter aux milieux ferromagnétiques. L'étude du transformateur est marginale dans ce montage.

17 Métaux.

Ce montage doit mettre en évidence différentes caractéristiques propres aux métaux. L'étude de caractéristiques mécaniques par exemple nécessite d'être mise en perspective par rapport aux propriétés équivalentes d'autres matériaux.

18 Matériaux semi-conducteurs.

La variété des matériaux semi-conducteurs fait qu'il est parfois difficile de savoir quel est le matériau utilisé dans un composant commercial, ou quel est le dopage dans certaines plaquettes. Les candidats mesurent alors des propriétés sans pouvoir les comparer à quoi que ce soit. Il vaut donc mieux utiliser des composants de caractéristiques connues.

19 Condensateurs et effets capacitifs. Applications.

Les modèles de condensateurs et les effets capacitifs sont nombreux et aisément accessibles à l'expérimentation. Il est dommage que les candidats se limitent le plus souvent à l'étude du condensateur d'Aepinus et à celle d'un circuit R-C.

20 Induction, auto-induction.

La notion d'inductance mutuelle est souvent mal dégagée, par suite en particulier de mauvais choix dans les composants utilisés et dans la fréquence d'excitation.

21 Conversion de puissance électrique-électrique.

Comme l'an dernier, le jury regrette de ne pas voir plus souvent de réelles mesures de puissance et de rendement, pour des convertisseurs utilisés en régime nominal.

22 Conversion de puissance électro-mécanique.

Comme pour le montage 21, la notion de point de fonctionnement nominal est importante. D'autre part, les modèles utilisés pour décrire les convertisseurs sont souvent trop simplifiés. Il faut être capable d'interpréter l'écart entre le système idéal et le système réel. L'intitulé change légèrement en 2011 afin de l'harmoniser avec celui du n°21 : *conversion de puissance électrique-mécanique.*

23 Capteurs et transducteurs.

Les notions de temps de réponse des capteurs et de fonction de transfert des transducteurs sont essentielles. On devrait aussi s'intéresser aux qualités de fidélité, sensibilité et justesse qui permettent de transformer ces capteurs en instruments de mesure.

24 Mesures électriques.

Malgré la variété des mesures électriques possibles, caractérisation de composants, d'appareil de mesures, petits signaux, courants forts..., le jury n'a assisté qu'à des montages ternes et décevants. L'intitulé devient *mesures électriques (mesure des fréquences exclues)* en 2011.

25 Amplification de signaux.

De trop nombreux aspects des amplificateurs sont éludés : distorsion, impédance, rendement, en particulier. D'autre part, l'amplificateur opérationnel, comportant de nombreux circuits internes de compensation, n'est pas l'objet idéal pour aborder ce montage. Un circuit simple à transistors pourrait être plus illustratif.

26 Mise en forme, transport et détection de l'information.

Ce montage ne doit pas se restreindre à la modulation d'amplitude. Dans le cas de la démodulation synchrone, le problème de la récupération de la porteuse est systématiquement passé sous silence.

27 Acquisition, analyse et traitement des signaux.

L'étude exhaustive d'un circuit RLC série n'a pas sa place dans ce montage, même si ce circuit peut servir à illustrer la réduction du bruit sur un signal de fréquence donnée. Les notions d'erreur de quantification et de rapport signal/bruit ne sont pas bien dégagées. Pour la numérisation d'un signal, il faut mettre en évidence le rôle de l'échantillonnage et ses conséquences.

28 Mesure des fréquences temporelles (domaine de l'optique exclu).

La résolution spectrale lors d'une transformée de Fourier discrète n'est pas toujours connue. Les candidats gagneraient à connaître les méthodes de détermination de fréquence par multiplication (translation) ou hétérodynage.

29 Mesure de longueurs.

Il est dommage de voir tant de montages à prétention métrologique où les incertitudes sont très mal gérées.

30 Systèmes bouclés (oscillateurs exclus).

L'utilisation de « boîtes noires » présentant des défauts introduits exprès pour qu'on les corrige par asservissement ne fait qu'illustrer l'incapacité des candidats à aborder des problèmes pratiques réels. Le monde moderne regorge pourtant de systèmes asservis.

31 Instabilités et phénomènes non linéaires.

Il s'agit de bien illustrer quelques caractéristiques typiques des systèmes non linéaires : pluralité des positions d'équilibre, bifurcation, caractérisation des non linéarités, ralentissement critique..., en fonction du ou des système(s) choisi(s) pour illustrer ce montage.

32 Ondes : propagation et conditions aux limites.

L'existence de conditions aux limites permet aussi l'apparition de phénomènes de réflexion, réfraction, diffraction, interférence... La notion d'impédance caractéristique n'est pas limitée au câble coaxial.

33 Ondes acoustiques.

Les phénomènes de réflexion/transmission ont aussi leur place dans ce montage. En outre, le jury apprécie qu'on ne se limite pas à la propagation dans l'air ni à une gamme de fréquences restreinte aux fréquences audibles.

34 Résonance.

Les phénomènes non linéaires, paramétriques pourraient aussi être abordés. Les critères de détermination expérimentale de la fréquence de résonance ne sont pas toujours pertinents. Le rapport entre la largeur de la résonance et la durée du transitoire est trop souvent ignoré.

35 Oscillateurs auto-entretenus.

Un oscillateur à quartz serait le bienvenu avec son fort facteur de qualité. Le rôle de la phase dans le critère de Barkhausen pour la détermination de la fréquence d'oscillation est rarement compris.

36 Couplage des oscillateurs.

Les pendules utilisés dans le cadre de ce montage sont souvent loin d'être des pendules simples. D'autre part, il faut réaliser le montage correspondant aux équations que l'on écrit (ou l'inverse), sinon l'interprétation n'est pas correcte. Enfin, les couplages non linéaires conduisent à des phénomènes nouveaux comme l'accrochage de fréquence, qui ont de nombreuses applications.

37 Filtrage de signaux.

Lorsque le matériel informatique est utilisé pour tracer des diagrammes de Bode, le candidat doit être capable de gérer l'acquisition et surtout de réaliser une mesure devant le jury. Certains candidats ayant choisi d'utiliser le tracé automatique de diagramme de Bode ont eu des problèmes de gestion du matériel et n'ont pas abouti à une mesure. Rappelons que l'utilisation de ce type de support informatique n'est pas obligatoire.

38 Régimes transitoires.

Il existe des régimes transitoires dans plusieurs domaines de la physique et pas uniquement en électricité. Bien que le régime transitoire des systèmes linéaires, évoluant en régime de réponse indicielle, puisse parfois se ramener à l'étude d'un circuit RC, la simple mesure du temps de réponse d'un tel circuit ne caractérise pas l'ensemble des propriétés des régimes transitoires. D'autre part, l'établissement de régimes forcés peut conduire à une physique bien plus variée que le retour à une situation d'équilibre.

39 Phénomènes de transport.

Le choix des expériences doit veiller à souligner l'aspect transport. Il existe d'autres phénomènes de transport que ceux régis par une équation de type $\mathbf{j} = \alpha\, \mathbf{grad}\, V$.

40 Phénomènes dissipatifs.

Ce montage peut éventuellement donner lieu aux mêmes expériences que le précédent (n°39), puisque de nombreux phénomènes de transport sont dissipatifs. Il est toutefois important de remarquer que ce que l'on veut démontrer et mesurer est assez différent, et ne pas omettre la dissipation de l'énergie.

# 16-a LEÇONS DE PHYSIQUE 2011

*Les leçons sont à traiter au niveau des classes préparatoires scientifiques ou au niveau de la licence de physique.*

1. Contact entre deux solides. Frottement de glissement. Applications au glissement et au roulement.

2. Caractère non galiléen du référentiel terrestre. Conséquences.

3. Mouvement d'un solide autour d'un axe fixe. Equilibrage statique et dynamique. Exemples.

4. Approximation gyroscopique. Effets dans les domaines macroscopique et microscopique.

5. Exemples d'utilisation des lois de conservation en dynamique des systèmes.

6. Principes de la cinématique relativiste. Conséquences.

7. Dynamique relativiste. Exemples.

8. Notion de viscosité d'un fluide. Ecoulements visqueux. Nombre de Reynolds. Exemples simples.

9. Modèle de l'écoulement parfait d'un fluide; validité. Relation de Bernoulli ; limites et applications.

10. Phénomènes interfaciaux impliquant des fluides : applications.

11. Modèle du gaz parfait.

12. Fonctions d'état caractéristiques d'un système à l'équilibre thermodynamique. Identités thermodynamiques. Applications.

13. Evolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé. Potentiels thermodynamiques. Exemples.

14. Thermodynamique des phénomènes irréversibles.

15. Application des deux premiers principes de la thermodynamique au fonctionnement des machines thermiques.

16. Etude thermodynamique d'un système constitué par un corps pur sous plusieurs phases. Exemples.

17. Notion d'état microscopique. Interprétation statistique de l'entropie. Exemples.

18. Introduction au facteur de Boltzmann à partir d'un exemple au choix.

19. Rayonnement d'équilibre thermique. Corps noir. Application aux transferts thermiques radiatifs.

20. Phénomènes de transport. Illustration(s).

21. Conversion de puissance électromécanique. Exemples et applications.

22. Induction électromagnétique. Applications.

23. Résonance magnétique. Exemples et applications.

24. Systèmes bouclés. Applications.

25. Traitement analogique d'un signal électrique. Etude spectrale. Exemples et applications.

26. Exemples de phénomènes de propagation unidimensionnels. Ondes progressives, ondes stationnaires. Aspects énergétiques.

27. Ondes acoustiques dans les fluides.

28. Propagation dans un milieu dispersif : vitesse de phase, vitesse de groupe. Paquets d'ondes planes et évolution. Exemples.

29. Propagation guidée. Exemples et applications.

30. Dispersion et absorption d'une onde électromagnétique plane dans un milieu diélectrique. Modélisation microscopique

31. Effet de peau. Comportement d'une onde électromagnétique à la surface d'un conducteur.

32. Propriétés et applications du rayonnement dipolaire électrique.

33. Présentation de l'optique géométrique à l'aide du principe de Fermat. Exemples.

34. Application des lois de l'optique à l'étude d'un instrument d'optique au choix.

35. Obtention d'interférences à deux ondes en optique. Notion de cohérence.

36. Interféromètres à division d'amplitude. Applications.

37. Diffraction de Fraunhofer. Applications.

38. Diffraction par des structures périodiques dans différents domaines de la physique.

39. Absorption, émission spontanée ou induite du rayonnement. Caractéristiques et applications.

40. Aspects corpusculaires du rayonnement. Notion de photon.

41. Aspects ondulatoires de la matière. Notion de fonction d'onde.

42. Exemples de phénomènes quantiques.

43. Confinement de l'électron et quantification de l'énergie. Exemples.

44. Effet tunnel. Applications.

45. Le noyau : stabilité, énergie. Applications

46. Oscillateurs à deux degrés de liberté en mécanique classique : modes propres. Systèmes à deux niveaux d'énergie en physique quantique. Analogies et différences.

47. La molécule : stabilité, énergie. Applications.

48. Cohésion de la matière condensée.

49. Chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques. Approximation des milieux continus.

50. Capacités thermiques : description, interprétations microscopiques.

51. Paramagnétisme, ferromagnétisme : approximation du champ moyen.

52. Propriétés macroscopiques des corps ferromagnétiques. Applications.

53. Mécanismes de la conduction électrique. Loi d'Ohm. Effet Hall. Applications.

54. Phénomènes de résonance dans différents domaines de la physique.

55. Exemples d'effets de non linéarité sur le comportement d'un oscillateur.

56. Illustration de l'intérêt de la notion de symétrie dans différents domaines de la physique.

# 16-b LEÇONS DE CHIMIE 2011

*L : à traiter au niveau des classes du second cycle des lycées : 1ere S, Terminale S (y compris l'enseignement de spécialité), Terminale ST2S.*
*CP : à traitrer au niveau des classes préparatoires : MPSI, PTSI, MP, PSI et PT.*

1. Solutions électrolytiques ; mise en solution d'espèces ioniques ou moléculaires. (L).

2. Le squelette carboné des hydrocarbures : relations structure - propriétés (nomenclature exclue). (L)

3. Les grandes familles de réactions en chimie organique illustrées sur l'exemple des alcools. (L)

4. Molécules de la santé : acides aminés et peptides. (L)

5. Principe et applications de la spectrophotométrie. (L)

6. Equilibre chimique en solution aqueuse : cas des couples acido-basiques. (L)

7. Indicateurs colorés acido-basiques : étude, choix pour un dosage acide-base. (L)

8. Cinétique de réaction (catalyse exclue). (L)

9. Catalyse et catalyseurs ; applications. (L)

10. Estérification et hydrolyse des esters. (L)

11. Saponification des esters ; applications. (L)

12. Synthèse et dosage d'un composé d'usage pharmaceutique. (L)

13. Piles : mise en jeu de transformations chimiques spontanées. (L)

14. Électrolyses et accumulateurs : mise en jeu de transformations chimiques forcées. (L)

15. Étude qualitative et quantitative des espèces acido-basiques dans les liquides alimentaires et dans les liquides ménagers. (L)

16. Contrôle de qualité de produits de la vie courante. (L)

17. Colorants et pigments : extraction, synthèse, identification. (L)

18. Arômes et conservateurs : extraction, synthèse, dosage. (L)

19. Dosages directs et indirects. (L)

20. Étude expérimentale du caractère évolutif des propriétés physico-chimiques dans la classification périodique. (CP)

21. Illustrations expérimentales des relations structure – propriétés des molécules. (CP)

22. Cristaux ioniques : du modèle à la réalité. (CP)

23. Métaux et alliages : structures. (CP)

24. Enthalpie de réaction : mesures et applications. (CP)

25. Illustrations expérimentales et applications des réactions de complexation. (CP)

26. Illustrations expérimentales et applications des réactions de précipitation. (CP)

27. Principe et illustrations des dosages potentiométriques (pH-métrie exclue). (CP)

28. Cinétique homogène : étude expérimentale. (CP)

29. Mécanismes réactionnels en cinétique homogène ; illustrations. (CP)

30. Illustrations expérimentales et applications des lois de déplacement des équilibres. (CP)

31. Mélanges binaires : équilibres liquide-vapeur ; applications (liquides non miscibles exclus). (CP)

32. Lecture et utilisation des diagrammes d'Ellingham ; application à la pyrométallurgie. (CP)

33. Hydrométallurgie. (CP)

34. Applications des diagrammes potentiel-pH (construction exclue). (CP)

35. Applications des courbes intensité-potentiel. (CP)

36. Corrosion humide et protection des métaux contre la corrosion. (CP)

37. Exemples de mécanismes en chimie organique : additions électrophiles sur la double liaison carbone - carbone. (CP)

38. Conformations et configurations ; illustrations expérimentales. (CP)

39. Macromolécules. (CP)

# 17 Montages 2011

1. Quantité de mouvement, moment cinétique et énergie en mécanique classique.
2. Phénomènes de surface.
3. Dynamique des fluides.
4. Thermométrie.
5. Transitions de phase.
6. Instrument(s) d'optique.
7. Interférences lumineuses ; conditions d'obtention.
8. Diffraction des ondes lumineuses.
9. Spectrométrie optique.
10. Milieux optiquement actifs : biréfringence et pouvoir rotatoire.
11. Production et analyse d'une lumière polarisée.
12. Emission et absorption dans le domaine optique.
13. Lasers.
14. Photorécepteurs.
15. Production et mesure de champs magnétiques.
16. Milieux magnétiques.
17. Métaux.
18. Matériaux semi-conducteurs.
19. Condensateurs et effets capacitifs. Applications.
20. Induction, auto-induction.
21. Conversion de puissance électrique-électrique.
22. Exemples de conversion électrique-mécanique.
23. Capteurs et transducteurs.
24. Mesures électriques (mesure des fréquences exclue).
25. Amplification de signaux.
26. Mise en forme, transport et détection de l'information.
27. Acquisition, analyse et traitement des signaux.
28. Mesure des fréquences temporelles (domaine de l'optique exclu).
29. Mesure de longueurs.
30. Systèmes bouclés (oscillateurs exclus).
31. Instabilités et phénomènes non-linéaires.
32. Ondes : propagation et conditions aux limites.
33. Ondes acoustiques.
34. Résonance.
35. Oscillateurs auto-entretenus.
36. Couplage des oscillateurs.
37. Filtrage de signaux.
38. Régimes transitoires.
39. Phénomènes de transport.
40. Phénomènes dissipatifs.

# 18 Montages 2012

*La liste des montages pour 2012 est identique à celle de 2011*

1. Quantité de mouvement, moment cinétique et énergie en mécanique classique.
2. Phénomènes de surface.
3. Dynamique des fluides.
4. Thermométrie.
5. Transitions de phase.
6. Instrument(s) d'optique.
7. Interférences lumineuses ; conditions d'obtention.
8. Diffraction des ondes lumineuses.
9. Spectrométrie optique.
10. Milieux optiquement actifs : biréfringence et pouvoir rotatoire.
11. Production et analyse d'une lumière polarisée.
12. Emission et absorption dans le domaine optique.
13. Lasers.
14. Photorécepteurs.
15. Production et mesure de champs magnétiques.
16. Milieux magnétiques.
17. Métaux.
18. Matériaux semi-conducteurs.
19. Condensateurs et effets capacitifs. Applications.
20. Induction, auto-induction.
21. Conversion de puissance électrique-électrique.
22. Exemples de conversion électrique-mécanique.
23. Capteurs et transducteurs.
24. Mesures électriques (mesure des fréquences exclue).
25. Amplification de signaux.
26. Mise en forme, transport et détection de l'information.
27. Acquisition, analyse et traitement des signaux.
28. Mesure des fréquences temporelles (domaine de l'optique exclu).
29. Mesure de longueurs.
30. Systèmes bouclés (oscillateurs exclus).
31. Instabilités et phénomènes non-linéaires.
32. Ondes : propagation et conditions aux limites.
33. Ondes acoustiques.
34. Résonance.
35. Oscillateurs auto-entretenus.
36. Couplage des oscillateurs.
37. Filtrage de signaux.
38. Régimes transitoires.
39. Phénomènes de transport.
40. Phénomènes dissipatifs.