

SESSION 2024

## **AGREGATION CONCOURS EXTERNE SPECIAL**

**Section : PHYSIQUE-CHIMIE  
Option : PHYSIQUE**

**COMPOSITION DE PHYSIQUE-CHIMIE**

Durée : 6 heures

*Calculatrice autorisée selon les modalités de la circulaire du 17 juin 2021 publiée au BOEN du 29 juillet 2021.*

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

**Cette épreuve comporte deux parties : une partie à dominante physique et une partie à dominante chimie. Les deux parties de l'épreuve devront être rédigées sur deux copies distinctes.**

*Il appartient au candidat de vérifier qu'il a reçu un sujet complet et correspondant à l'épreuve à laquelle il se présente.*

*Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.*

**NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.  
Le fait de rendre une copie blanche est éliminatoire.**

## INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

### **Physique**

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500A	101A	0590

### **Chimie**

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500A	101B	0591





# Partie à dominante physique : l'effet Casimir

L'effet Casimir, prédit théoriquement en 1948 par le physicien Hendrik Casimir, stipule l'existence d'une force entre deux miroirs plans parallèles parfaitement réfléchissants placés dans le vide, non chargés et à température nulle.

La force de Casimir provient des fluctuations de l'énergie du vide (encore appelée énergie du point zéro). Les longueurs d'onde des fluctuations engendrées par l'énergie du point zéro n'ont pas les mêmes valeurs en l'absence et en présence de la cavité. Cette différence des modes de fluctuations engendre une différence de densité volumique d'énergie et donc une différence de pression de radiation à l'intérieur et à l'extérieur de la cavité à l'origine de la force « issue du vide » entre les deux miroirs.

Le sujet ci-dessous traite de la force de Casimir, de l'obtention de son expression et de sa mise en évidence expérimentale. **Les différentes parties et sous-parties de ce sujet sont largement indépendantes.**

Pour les applications numériques on prendra :

Constante de Planck	$h = 2\pi\hbar = 6,626\,07 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1,380\,65 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	$N_A = 6,022\,14 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Célérité de la lumière dans le vide	$c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$
Charge élémentaire	$e = 1,602\,18 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masse d'un électron	$m_e = 9,1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Permittivité diélectrique du vide	$\varepsilon_0 = 8,854\,19 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Perméabilité magnétique du vide	$\mu_0 = 12,57 \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$
Accélération de la pesanteur terrestre	$g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$

**Formulaire et notations :**

- dans l'ensemble du sujet  $i \in \mathbb{C}$  désigne le nombre complexe tel que  $i^2 = -1$ , les grandeurs complexes autres que  $i$  sont soulignées ;
- on donne le résultat de l'intégrale  $\int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$  ;
- le développement limité de  $(1+x)^\alpha$  à l'ordre 3 au voisinage de  $x=0$  est le suivant :

$$(1+x)^\alpha = 1 + \alpha x + \frac{\alpha(\alpha-1)}{2}x^2 + \frac{\alpha(\alpha-1)(\alpha-2)}{6}x^3 + o(x^3).$$

- dans l'ensemble du problème le point  $M$  représente la variable spatiale qui est repérée par rapport à un repère d'espace d'origine  $O$  par ses coordonnées cartésiennes  $(x, y, z)$  : la base orthonormée directe associée est notée  $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$ , elle est représentée sur la figure 1, et le vecteur position s'écrit  $\vec{OM} = x\vec{u}_x + y\vec{u}_y + z\vec{u}_z$  ;
- dans la base cartésienne les opérateurs divergence  $\text{div}(\vec{A})$ , rotationnel  $\vec{\text{rot}}(\vec{A})$  et laplacien vectoriel  $\vec{\Delta}(\vec{A})$  ont les expressions suivantes :

$$\text{div}(\vec{A}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z};$$

$$\vec{\text{rot}}(\vec{A}) = \vec{\nabla} \wedge \vec{A} = \left( \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) \vec{u}_x + \left( \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \vec{u}_y + \left( \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) \vec{u}_z$$

$$\vec{\Delta}(\vec{A}) = \Delta(A_x)\vec{u}_x + \Delta(A_y)\vec{u}_y + \Delta(A_z)\vec{u}_z \quad \text{avec} \quad \Delta(A_x) = \text{div}(\vec{\text{grad}}(A_x)) = \frac{\partial^2 A_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A_x}{\partial z^2}.$$

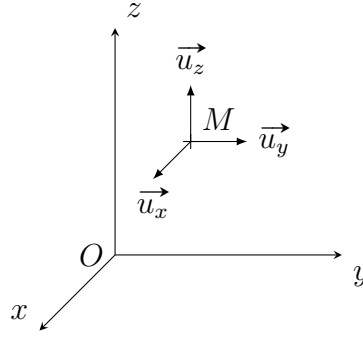


FIGURE 1 – Base cartésienne.

- on rappelle la formule d'analyse vectorielle  $\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{A})) = \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div}(\vec{A})) - \vec{\Delta}(\vec{A})$  ;
- on rappelle les relations de passage qui donnent la discontinuité spatiale du champ électrique et du champ magnétique au niveau d'une interface entre deux milieux sur laquelle existe une densité surfacique de charge, notée  $\sigma$ , et une distribution de courant de surface, notée  $\vec{j}_S$  :

$$\vec{E}_2 - \vec{E}_1 = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \vec{n}_{1 \rightarrow 2} \quad \text{et} \quad \vec{B}_2 - \vec{B}_1 = \mu_0 \vec{j}_S \wedge \vec{n}_{1 \rightarrow 2};$$

où  $\vec{n}_{1 \rightarrow 2}$  est le vecteur unitaire normal à l'interface dirigé du côté 1 vers le côté 2.  $\vec{E}_1$  et  $\vec{B}_1$  (respectivement  $\vec{E}_2$  et  $\vec{B}_2$ ) sont les champs au niveau de l'interface du côté 1 (respectivement du côté 2).

## I. Ordre de grandeur

Pour commencer, nous allons obtenir l'expression de la force de Casimir par analyse dimensionnelle puis évaluer son ordre de grandeur.

La force de Casimir exercée par le miroir  $M_1$  sur un élément de surface  $S = L^2$  du miroir  $M_2$  représentés sur le schéma de la figure 2 est donnée par l'expression suivante :

$$\vec{F}_C = -\frac{\pi^2 \hbar^p c^q a^r S}{240} \vec{u}_z; \quad (1)$$

où  $a \ll \sqrt{S}$  est la distance entre les deux miroirs. L'axe  $(Oz)$  est perpendiculaire aux deux miroirs, l'origine de l'axe étant pris sur le miroir  $M_1$ .  $p$ ,  $q$  et  $r$  sont des nombres entiers. Pour l'ensemble des calculs d'électromagnétisme abordés dans la suite, les deux miroirs seront considérés infinis.

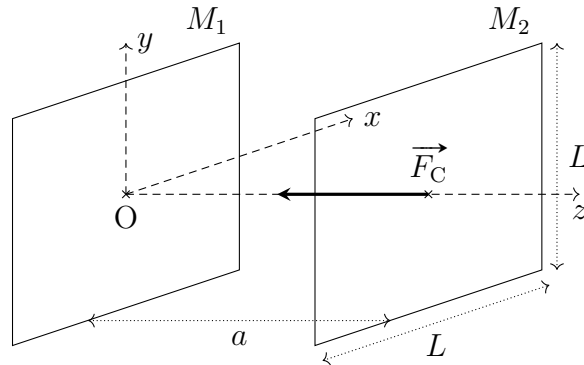


FIGURE 2 – Force de Casimir qui s'exerce entre deux plans parallèles parfaitement conducteurs (la figure n'est pas à l'échelle).

1. Obtenir par analyse dimensionnelle les valeurs numériques de  $p$ ,  $q$  et  $r$  qui interviennent dans l'expression de la force Casimir  $\vec{F}_C$ .
2. Calculer numériquement la force de Casimir qui s'exerce entre deux miroirs plans de surface  $S = 1,0 \text{ cm}^2$ , distants de  $a = 100 \text{ nm}$ . La force de Casimir est-elle attractive ou répulsive ? Calculer numériquement la différence de pression correspondante notée  $\Delta P_{\text{cas}}$  qui s'exerce sur l'une des plaques.
3. Quel est le rayon d'une gouttelette d'eau dont le poids a la même intensité que la force de Casimir calculée dans la question précédente ?

## II. Comportement électromagnétique des métaux et pression de radiation

Le calcul théorique de la force de Casimir fait intervenir les modes propres d'une cavité formée par deux plans conducteurs parfaits parallèles. Les ondes électromagnétiques réfléchies sur un tel conducteur font apparaître une force surfacique que l'on assimile à la pression de radiation.

Dans cette partie nous allons nous intéresser au comportement électromagnétique des métaux pour différents modèles : modèle du conducteur parfait et modèle du conducteur de conductivité finie dans différents domaines de longueurs d'onde et de pulsations. Les objectifs de cette partie sont multiples :

- obtenir l'expression de la pulsation plasma, qui est caractéristique du comportement électromagnétique du métal et qui intervient dans les corrections pour la mesure de la force Casimir ;
- obtenir l'expression de la pression de radiation ;
- obtenir les modes propres d'une cavité formée par deux conducteurs plans parfaits parallèles ;
- comprendre le comportement des métaux dans différents domaines de pulsations (ou de longueurs d'onde).

### II.1. La pulsation plasma des métaux : oscillations collectives des électrons libres

Pour déterminer l'expression de la pulsation plasma notée  $\omega_p$  on utilise le modèle simplifié suivant. Initialement le métal est neutre, immobile et localisé entre les abscisses  $x = -\frac{L_0}{2}$  et  $x = \frac{L_0}{2}$ . On suppose que les dimensions du métal sont illimitées dans les directions de l'axe  $(Oy)$  et  $(Oz)$  (on néglige les effets de bords).

On note  $n_e$  la densité particulière des électrons libres de masse  $m_e$  et de charge  $q_e = -e$ .

Suite à une perturbation, les électrons libres se déplacent en un seul bloc centré sur l'abscisse  $X_e(t)$  comme schématisé sur la figure 3.

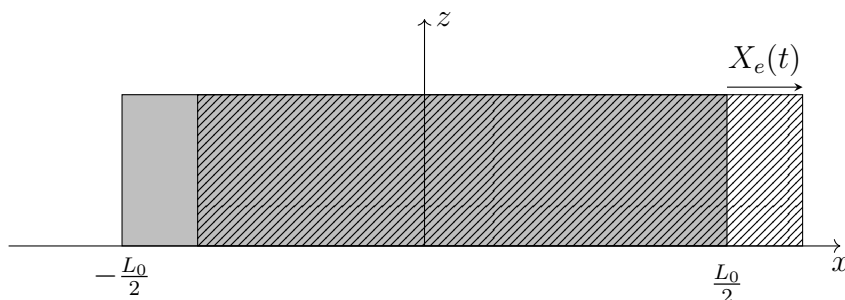


FIGURE 3 – Représentation schématique du déplacement du nuage d'électrons libres.

4. Obtenir l'expression de la densité volumique de charge  $\rho(x)$  à un instant de date  $t$ .
5. Déterminer les variables et la direction du champ électrique  $\vec{E}_p$  engendré par la distribution de charge précédente. Obtenir l'expression du champ électrique en tout point de l'espace et tracer l'évolution de sa composante non nulle en fonction de  $x$ .
6. Écrire l'équation du mouvement du bloc d'électrons libres déplacés en négligeant les forces autres que la force de Lorentz électrique et en supposant  $|X_e| \ll L_0$ . En déduire l'expression de la pulsation propre  $\omega_p$  de ces oscillations collectives.
7. Calculer numériquement la pulsation plasma  $\omega_p$  avec une densité particulière en électrons libres  $n_e = 1,81 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$  puis la longueur d'onde correspondante  $\lambda_p$  dans le cas de l'aluminium. À quel domaine du spectre des ondes électromagnétiques appartient  $\lambda_p$ ?

## II.2. Modèle du conducteur parfait

Le modèle de Drüde nous donne l'expression du vecteur densité de courant électrique complexe  $\vec{j}$  dans un métal conducteur soumis à un champ électrique sinusoïdal de pulsation  $\omega$  noté  $\underline{E}$  :

$$\vec{j} = \frac{\gamma_0}{1 + i\omega\tau} \underline{E} \quad (2)$$

où  $\gamma_0 = \frac{n_e e^2 \tau}{m_e}$  est la conductivité électrique du métal et  $\tau \simeq 10^{-14} \text{ s}$  est la durée moyenne entre deux chocs successifs des électrons libres sur les cations du réseau dans le modèle de Drüde.

Pour des conditions d'excitation non résonnantes ( $\omega \neq \omega_p$ ), la densité volumique de charges est nulle dans le métal :  $\rho = 0$ . Par ailleurs la permittivité diélectrique relative et la perméabilité magnétique relative du métal sont supposées unitaires :  $\mu_r = \varepsilon_r = 1$ .

8. Écrire les équations de Maxwell vérifiées par le champ électromagnétique dans le métal conducteur.
9. Simplifier l'expression du vecteur densité de courant électrique dans le cas du domaine ohmique où  $\omega\tau \ll 1$ .
10. Rappeler l'ordre de grandeur de la conductivité  $\gamma_0$  d'un métal. Simplifier l'écriture de l'équation de Maxwell-Ampère dans le domaine ohmique en comparant le vecteur densité de courant électrique et le vecteur densité de courant de déplacement.

On considère la propagation d'une onde électromagnétique plane progressive harmonique dont le champ électrique complexe a l'expression suivante :

$$\underline{E} = \vec{E}_0 \exp^{i(\omega t - \underline{k}z)} \quad (3)$$

11. Obtenir la relation de dispersion : relation entre  $\underline{k}$  et  $\omega$  dans le domaine ohmique. En déduire que dans ce domaine une onde électromagnétique se propage avec une longueur caractéristique d'atténuation notée  $\delta(\omega)$  appelée épaisseur de peau. Préciser l'expression de  $\delta(\omega)$ .

Dans le modèle du conducteur parfait, on suppose que la conductivité électrique  $\gamma_0$  du métal tend vers l'infini.

12. Justifier que le champ électrique et le champ magnétique sont nuls dans un milieu conducteur parfait.

## II.3. Réflexion sur un milieu conducteur parfait : pression de radiation

On envisage une onde électromagnétique incidente se propageant dans le vide (milieu situé du côté  $z < 0$ ) et qui arrive en incidence normale sur une interface avec un milieu conducteur parfait située en  $z = 0$  ; le champ électrique associé à cette onde est le suivant :

$$\vec{E}_i = E_0 \cos(\omega t - kz) \vec{u}_x \quad (4)$$



13. Quel est l'état de polarisation de l'onde incidente ? Obtenir l'expression du champ magnétique incident  $\vec{B}_i$  associé à l'onde incidente, ainsi que le vecteur de Poynting noté  $\vec{\Pi}_i$  associé à l'onde électromagnétique incidente.
14. Proposer, en justifiant, une expression du champ électrique réfléchi noté  $\vec{E}_r$ . En déduire les expressions du champ magnétique réfléchi  $\vec{B}_r$  et du vecteur de Poynting  $\vec{\Pi}_r$  associé à l'onde électromagnétique réfléchie.
15. Définir et calculer le coefficient de réflexion en puissance sur un milieu conducteur parfait.
16. Calculer le vecteur densité de courant surfacique  $\vec{j}_S$  qui apparaît au niveau du plan conducteur parfait situé en  $z = 0$ . En déduire l'expression de la force de Laplace surfacique :

$$\frac{\delta \vec{F}_{\text{Lap}}}{dS} = \vec{j}_S \wedge \vec{B}_i(z = 0, t); \quad (5)$$

qui s'exerce sur le plan conducteur puis la valeur moyenne temporelle  $\langle P_{\text{rad}} \rangle$  de la pression, appelée pression de radiation, qui s'exerce sur le plan conducteur.

17. Faire le lien entre la pression de radiation moyenne  $\langle P_{\text{rad}} \rangle$  et la densité volumique moyenne d'énergie électromagnétique en  $z = 0^-$  notée  $\langle u_{\text{em}} \rangle$ .

La quantification du rayonnement permet d'interpréter la pression de radiation en termes de photons.

18. Donner l'expression de la quantité de mouvement notée  $\vec{p}$  associée à un photon du rayonnement électromagnétique incident.
19. On note  $n^*$  la densité particulaire en photons. Quel est le lien entre  $n^*$  et la densité volumique d'énergie électromagnétique moyenne  $\langle u_{\text{em}} \rangle$  ?
20. En faisant un bilan de quantité de mouvement sur un ensemble de photons à préciser, retrouver l'expression de la pression de radiation  $\langle P_{\text{rad}} \rangle$  exercée par les photons incidents sur l'interface avec le milieu conducteur parfait.

## II.4. Champ électromagnétique dans une cavité formée par deux milieux conducteurs parfaits

Pour obtenir l'expression de la force de Casimir il faut connaître les modes propres d'une cavité. Pour cela on considère une onde électromagnétique dans une cavité formée par deux milieux conducteurs parfaits distants de  $a$  formant des plans supposés infinis perpendiculaires à l'axe ( $Oz$ ) comme représentés sur la figure 2 (on néglige les effets de bords en supposant  $L \gg a$ ).

21. Quelle est l'équation vérifiée par le champ électrique  $\vec{E}(M, t)$  au sein de la cavité vide de charge et de courant ? Quelle est le nom de cette équation ? Donner un exemple issu d'un autre domaine de la physique où cette équation est vérifiée.

On cherche des solutions dans la cavité avec un champ électrique de la forme :

$$\vec{E}(M, t) = E_0 \cos(k_z z + \varphi_z) \cos(\omega t - k_x x) \vec{u}_y. \quad (6)$$

22. Quelles sont les conditions aux limites imposées sur le champ électrique par la présence des milieux conducteurs parfaits ? Obtenir les expressions de  $k_z$  et  $\varphi_z$  qui vérifient ces conditions aux limites.
23. À quelle condition le champ électrique  $\vec{E}$  proposé est-il bien une solution de l'équation de la question 21 ?
24. La relation de dispersion fait apparaître une pulsation de coupure dépendant d'un nombre entier. Calculer numériquement la fréquence de coupure correspondant au mode fondamental (lorsque l'entier est égal à 1) pour  $a = 100 \text{ nm}$ . À quel domaine du spectre des ondes électromagnétiques correspond cette fréquence ?

**Tournez la page S.V.P.**

## II.5. Réflexion sur un milieu conducteur dans le domaine optique

25. Dans le domaine optique on suppose  $\tau\omega \gg 1$  (on rappelle que  $\tau \simeq 10^{-14}$  s est la durée moyenne entre deux chocs successifs des électrons libres sur les cations du réseau). Que devient l'expression du vecteur densité de courant électrique (2) dans le domaine optique ? En déduire la relation de dispersion dans ce domaine et montrer qu'elle fait intervenir la pulsation plasma  $\omega_p$  du milieu conducteur.
26. Une onde électromagnétique de pulsation  $\omega$  correspondant au domaine optique se propage dans le vide et arrive en incidence normale sur un milieu conducteur. Décrire en quelques lignes le comportement au niveau de l'interface en fonction de la relation d'ordre qui existe entre  $\omega$  et  $\omega_p$ .

## III. La force de Casimir : une conséquence des fluctuations de l'énergie de point zéro

Dans cette partie, nous allons aborder quelques aspects quantiques de la force de Casimir.

### III.1. L'oscillateur harmonique et l'énergie de point zéro

Le modèle de l'oscillateur harmonique a de nombreuses applications :

- Classiquement, le mouvement conservatif d'un point au voisinage d'une position d'équilibre stable est du type harmonique.
- Au niveau microscopique, les interactions entre les atomes d'une molécule, proches de l'équilibre, sont modélisées par des forces élastiques.

On peut se ramener au modèle de l'oscillateur harmonique pour étudier les vibrations des molécules et aussi les états vibratoires du vide.

Dans un premier temps, nous allons revoir l'oscillateur harmonique classique. Dans un second temps, l'étude quantitative des états vibratoires nécessitant un traitement quantique, nous trouverons l'expression de l'énergie de point zéro à partir de l'inégalité de Heisenberg.

On considère une particule de masse  $m$  astreinte à se déplacer sur un axe  $(Ox)$ , l'écart par rapport à sa position d'équilibre est notée  $x$ . Dans la description classique la particule oscille autour de cette position d'équilibre avec une pulsation propre notée  $\omega_0$ . Elle évolue dans un potentiel harmonique dont l'énergie potentielle est de la forme  $V_p(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2$ . Le système est conservatif.

27. Écrire l'énergie mécanique  $E_m$  de la particule dans la description classique et en déduire l'équation différentielle vérifiée par  $x(t)$ .
28. La particule est située à l'instant initial à l'abscisse  $x = 0$  avec une vitesse  $\vec{v} = v_0 \vec{u}_x$ . Obtenir l'expression de la solution de l'équation différentielle correspondant aux conditions initiales décrites.
29. Présenter un système physique vérifiant une telle équation différentielle. Obtenir l'expression de  $\omega_0$  pour l'exemple proposé en fonction des paramètres physiques du système.
30. En utilisant l'inégalité de Heisenberg  $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$  et les expressions que vous avez trouvées pour l'oscillateur classique dans les questions précédentes, montrer que l'énergie moyenne de l'oscillateur  $\langle E_m \rangle$  est bornée et a une valeur minimale.  
*Rappel :  $\Delta x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ .*

### III.2. Obtention de l'expression de la force de Casimir

Le calcul exact de l'expression de la force de Casimir a été fait par H. B. G. Casimir en 1948<sup>1</sup>. Il suppose que la température est nulle ( $T = 0$  K).

Considérons une cavité de largeur  $a$ , délimitée par des parois parfaitement conductrices composée de deux plaques carrées de côtés  $L$  et parallèles au plan  $(xOy)$  (voir figure 2 pour les notations). Casimir a comparé la situation dans laquelle les deux plaques sont fortement espacées (cas numéro 1 où  $a$  est de l'ordre de grandeur de  $L$  et qui sera considéré plus tard comme l'infini) à celle où elles sont faiblement espacées (cas numéro 2 où  $a \ll L$ ). Dans les deux cas, nous allons donner une expression de l'énergie totale dans la cavité en écrivant la somme des énergies de point zéro des modes du champ électromagnétique. Ces énergies seront notées respectivement  $E_{\text{tot}}^I$  et  $E_{\text{tot}}^{II}$ .

Les modes de vibrations possibles de la cavité définie par :

$$-\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2}, \quad -\frac{L}{2} \leq y \leq \frac{L}{2}, \quad 0 \leq z \leq a, \quad (7)$$

sont associés aux vecteurs d'onde dont les coordonnées sont de la forme :

$$k_x = \frac{n_x \pi}{L}, \quad k_y = \frac{n_y \pi}{L}, \quad k_z = \frac{n_z \pi}{a}, \quad (8)$$

où  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$  sont des entiers positifs et  $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ .

Dans un premier temps on cherche à écrire l'énergie totale correspondant à la somme des modes propres lorsqu'on fait varier  $k_x$  uniquement. La longueur  $L$  de la cavité dans la direction de l'axe  $(Ox)$  est suffisamment grande pour considérer que  $k_x$  varie continûment de 0 à  $+\infty$ .

L'énergie de point zéro d'un mode est égale à  $E_0 = \frac{\hbar k c}{2}$ .

31. On fait varier  $k_x$  d'une petite quantité  $dk_x$ . Combien de modes (noté  $dn_x$ ) a-t-on entre  $k_x$  et  $k_x + dk_x$ ? En déduire l'énergie  $\delta E_x$  des modes compris entre  $k_x$  et  $k_x + dk_x$ . Que dire de l'énergie totale  $E_x$  des modes propres lorsque  $k_x$  varie de 0 à  $+\infty$ ?

On fait maintenant varier  $k_x$  et  $k_y$  continûment de 0 à  $+\infty$ .

32. Écrire l'énergie  $\delta E_{x,y}$  obtenue lorsqu'on fait varier  $k_x$  d'une petite quantité  $dk_x$  puis  $k_y$  d'une petite quantité  $dk_y$ . En déduire l'expression de l'énergie totale  $E_{x,y}$ .

On modifie l'expression précédente de  $E_{x,y}$  en introduisant  $r_k^2 = k_x^2 + k_y^2$  et on obtient l'expression de l'énergie totale  $E_{\text{tot}}^I$  dans le cas d'une cavité de grande longueur en sommant sur les modes propres correspondant à  $k_z$  :

$$E_{\text{tot}}^I = \frac{\hbar c L^2}{2\pi} \frac{a}{\pi} \int_{k_z=0}^{+\infty} \int_{r_k=0}^{+\infty} \sqrt{r_k^2 + k_z^2} r_k dr_k dk_z. \quad (9)$$

Dans le cas d'une petite cavité (cas numéro 2), il faut tenir compte de la quantification des modes propres dans la direction de l'axe  $(Oz)$ . On obtient alors pour l'expression de l'énergie totale :

$$E_{\text{tot}}^{II} = \frac{\hbar c L^2}{\pi^2} \frac{\pi}{2} \int_0^\infty \left( \frac{1}{2} \sum_{n_z=-\infty}^{\infty} \sqrt{r_k^2 + \frac{n_z^2 \pi^2}{a^2}} \right) r_k dr_k. \quad (10)$$

Ces deux énergies totales  $E_{\text{tot}}^I$  et  $E_{\text{tot}}^{II}$  divergent car elles correspondent à la somme sur une infinité de modes propres, néanmoins la différence peut être calculée à l'aide de la formule d'Euler-Maclaurin, le résultat donne :

$$E_{\text{PP}}(a) = E_{\text{tot}}^{II} - E_{\text{tot}}^I = -\frac{\hbar c \pi^2 L^2}{24 \times 30 a^3}. \quad (11)$$

33. Retrouver à partir de l'expression (11) la force de Casimir.

1. Calcul présenté par Casimir en 1948 « H.B.G. Casimir and D. Polder, Phys Rev 73,360 »

## IV. Mesure de la force de Casimir

Suite à la prédiction théorique faite en 1948, de nombreuses équipes de recherche se sont attelées à la mesure de l'effet Casimir. Les premières mesures de précision ont été obtenues à la fin des années 1990. Pour éviter les problèmes pratiques liés à l'alignement de deux surfaces planes distantes de moins de  $1,0\text{ }\mu\text{m}$ , dans les expériences menées l'une des deux surfaces métalliques est souvent une sphère de rayon  $R$ , l'expression de la force de Casimir est alors modifiée. Dans cette géométrie, utilisée dans toute la suite du sujet, l'expression de la force de Casimir entre un plan métallique et une sphère métallique devient (lorsque les deux surfaces sont séparées par du vide et que les deux métaux sont assimilés à des milieux conducteurs parfaits) :

$$\vec{F}_{C,s} = F_{C,s}\vec{u}_z = -\frac{\pi^3\hbar c R}{360a^3}\vec{u}_z \quad (12)$$

avec  $a$  la plus petite distance entre la sphère et le plan métallique comme représenté sur la figure 4.

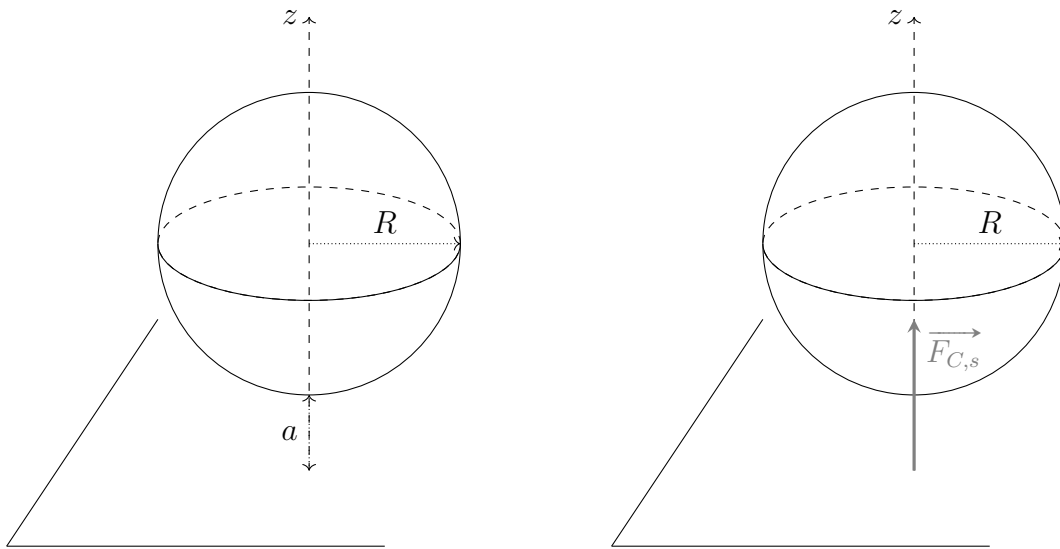


FIGURE 4 – Force Casimir qui s'exerce entre une surface plane et une sphère distante de  $a$ .

Les différentes expériences ont permis de mettre en évidence les principales corrections liées à la situation expérimentale, et dont il faut tenir compte pour comparer la mesure à l'expression (12). Les corrections étudiées ici sont liées :

- à la rugosité des surfaces ;
- aux éventuels effets de température.

### IV.1. Effet de la température

L'expression (12) est correcte à température nulle, lorsque seuls les modes propres liés à l'énergie du point zéro exercent une pression de radiation sur les plaques. À température non nulle, il faut tenir compte de la pression de radiation exercée par les photons d'origine thermique.

La densité volumique d'énergie des photons par mode à la température  $T$  est issue de la loi de Planck :

$$\frac{\partial u}{\partial \omega} = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \quad \text{en J m}^{-3} \text{ s.} \quad (13)$$

34. Quel est l'ordre de grandeur typique de la longueur d'ondes pour les photons thermiques à température ambiante ? En comparant à la taille  $a$  de la cavité, conclure sur la présence de photons thermiques au sein de la cavité.

35. Quel est l'ordre de grandeur de la pression de radiation liée aux photons thermiques à température ambiante? Comparer à  $\Delta P_{\text{cas}}$ , la différence de pression calculée à la question 2. Conclure sur l'effet de la température dans les mesures de l'effet Casimir.

## IV.2. Correction liée à la rugosité

L'expression (12) de la force de Casimir entre un plan et une sphère distants de  $a$  est obtenue en considérant que les deux surfaces n'ont pas de rugosité. Expérimentalement, ce n'est pas le cas.

Pour l'étude de la rugosité, on se ramène à l'étude de deux plans parallèles distants de  $a$ . En effet la force  $\vec{F}_{C,S}$  donnée par la formule (12) s'écrit à l'aide de l'énergie d'interaction entre deux surfaces planes sous la forme  $\vec{F}_{C,S} = K E_{\text{PP}}(a) \vec{u}_z$  où  $E_{\text{PP}}(a)$  est donnée par l'expression (11).

36. Donner l'expression de la constante multiplicative  $K$  en fonction des paramètres géométriques introduits.

On suppose que les deux miroirs ont des profils de rugosité définis par les fonctions **algébriques**  $h_1(\vec{r})$  et  $h_2(\vec{r})$  où  $\vec{r} = \overrightarrow{OM} = x\vec{u}_x + y\vec{u}_y$  est la position transverse dans la cavité orthogonale à la direction de l'axe ( $Oz$ ) comme représenté sur le schéma de la figure (5).

La fonction  $h_1(\vec{r})$  (de même pour  $h_2(\vec{r})$ ) est positive lorsqu'elle augmente la distance entre les deux miroirs, négative sinon.

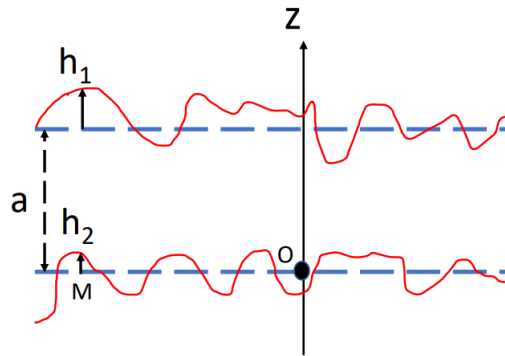


FIGURE 5 – Schéma représentant les profils de rugosité sur les deux miroirs plans parallèles. Sur ce schéma  $h_1(M) > 0$  car elle augmente la distance entre les miroirs et  $h_2(M) < 0$  car elle diminue la distance entre les deux miroirs.

Pour tenir compte de cette rugosité, l'énergie d'interaction entre deux plaques rugueuses notée  $\mathcal{E}_{\text{PP}}(a)$  est obtenue en moyennant les contributions des diverses distances effectives :

$$\mathcal{E}_{\text{PP}}(a) = \langle E_{\text{PP}}(a(\vec{r})) \rangle \quad (14)$$

où  $a(\vec{r})$  est la distance effective entre les deux points se faisant face correspondant à une position transverse  $\vec{r}$ . C'est aussi la somme de la longueur moyenne  $a$  de la cavité et des profils décrivant la rugosité des surfaces sur les deux miroirs  $h_1(\vec{r})$  et  $h_2(\vec{r})$ . Son expression est la suivante :

$$a(\vec{r}) = a + h_1(\vec{r}) + h_2(\vec{r}); \quad (15)$$

et le symbole  $\langle \dots \rangle$  représente la moyenne sur les positions transverses. La moyenne des distances effectives notée  $\langle a(\vec{r}) \rangle$  vérifie  $\langle a(\vec{r}) \rangle = a$  car les déplacements respectifs moyens notés  $\langle h_1 \rangle$  et  $\langle h_2 \rangle$  sont par définition nuls.

On suppose que l'amplitude de la rugosité est faible devant  $a$  :  $|\frac{h_1}{a}| \ll 1$  et  $|\frac{h_2}{a}| \ll 1$ .

37. Réaliser un développement limité de  $\mathcal{E}_{\text{PP}}(a)$  au deuxième ordre en  $\frac{h_1+h_2}{a}$ , en déduire l'expression de  $\mathcal{E}_{\text{PP}}(a)$  en fonction de  $E_{\text{PP}}(a)$ , sa dérivée seconde et  $\langle h^2 \rangle$  où  $h = h_1 + h_2$ .

38. Montrer alors que l'expression de la force de casimir entre une sphère et un plan notée  $F_{C,s}^{(1)}$  tenant compte de la rugosité peut s'écrire :

$$F_{C,s}^{(1)} = F_{C,s} \left[ 1 + 6 \frac{\langle h^2 \rangle}{a^2} \right]. \quad (16)$$

39. En prenant  $a = 150 \text{ nm}$  et en considérant que  $\sqrt{\langle h^2 \rangle} = 35 \text{ nm}$ , calculer l'erreur relative sur la force de Casimir liée à la présence de la rugosité.
40. Interpréter qualitativement que la rugosité entraîne une augmentation de la force de Casimir.

### IV.3. Mesure de la force de Casimir en utilisant un microscope à force atomique (AFM)

En 1998, U. Mohideen et A. Roy font des mesures de précision de la force de Casimir en utilisant un microscope à force atomique. Le schéma de l'expérience est représenté sur la figure 6. Dans cette partie plusieurs figures et les courbes sont issues de l'article « U. Mohideen and A. Roy, Precision measurement of Casimir force from 0,1 to 0,9  $\mu\text{m}$ , PRL, volume 81, 4549 (1998). »

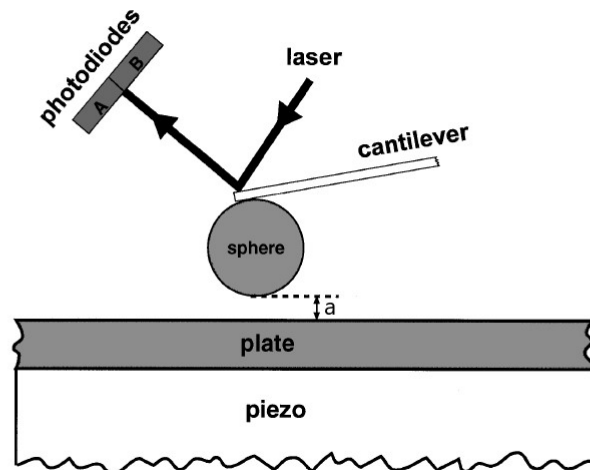


FIGURE 6 – Schéma de l'expérience réalisée par U. Mohideen et A. Roy. En appliquant une tension à l'élément piézoélectrique, la plaque métallique peut être déplacée vers la sphère. L'expérience a été réalisée à température ambiante et sous une pression de 50 mTorr.

Un extrait de l'article de U. Mohideen et A. Roy est donné ci-dessous, il précise l'exploitation de la courbe donnée en figure 10 représentant l'évolution du signal issu du détecteur à photodiodes en fonction du déplacement de la plaque métallique. L'extrait de l'article est le suivant :

« In the AFM, the force on a cantilever is measured by the deflection of its tip. A laser beam is reflected off the cantilever tip to measure its deflection. A force on the sphere would result in a cantilever deflection leading to a difference signal between photodiodes A and B (shown in figure 6). This force and the corresponding cantilever deflection are related by Hooke's law :  $F = k d$ , where  $k$  is the force constant, and  $d$  is the cantilever deflection.[...]

To measure the Casimir force between the sphere and the plate they are grounded together with the AFM. The plate is then moved towards the sphere in 3.6 nm steps and the corresponding photodiode difference signal was measured (approach curve). The signal obtained for a typical scan is shown in Fig. 10. Here « 0 » separation stands

for contact of the sphere and plate surfaces. [...] Region 1 shows that the force curve at large separations is dominated by a linear signal. This is due to the increased coupling of scattered light into the diodes from the approaching flat surface. Embedded in the signal is a long range electrostatic force from the contact potential difference between the sphere and the plate and the Casimir force (small at such large distance).

In region 2 (absolute separations between contact and 250 nm) the Casimir force is the dominant characteristic far exceeding all the systematic errors (the electrostatic force is less than 3 % of the Casimir force in this region).

Region 3 is the flexing of the cantilever resulting from the continued extension of the piezo after contact of the two surfaces. Given the distance moved by the flat plate (x axis), the difference signal of the photodiodes can be calibrated to a cantilever deflection in nanometers using the slope of the curve in region 3. The deflection of the cantilever leads to a decrease in the sphere-plate separation in regions 1 and 2 which can be corrected by use of the slope in region 3. This cantilever deflection correction to the surface separation is of the order of 1 % and is given as  $a = a_{\text{piezo}} - \frac{S_{\text{pd}}}{m}$ , where  $a$  is the corrected separation between the two surfaces,  $a_{\text{piezo}}$  is the separation from the voltage applied to the piezo, i.e., x axis of Fig. 10,  $m$  is the slope of the linear curve in region 3, and  $S_{\text{pd}}$  is the photodiode difference signal shown along the y axis in Fig. 10. »

Nous allons étudier certains aspects de la photodiode à quadrant, avant de s'intéresser à l'extrait de l'article.

### Utilisation de la photodiode à quadrants

La déflexion de la pointe de l'AFM est mesurée à l'aide d'une photodiode à quadrant, en l'absence de déflexion les deux quadrants *A* et *B* de la photodiode reçoivent une même intensité lumineuse, la différence entre les signaux de sorties des deux quadrants est nulle.

La déflexion de la pointe entraîne la déviation du faisceau laser et une modification de l'éclairement des deux quadrants *A* et *B* de la photodiode.

Chaque quadrant de la photodiode est relié à un montage convertisseur courant-tension comme représenté sur la figure 7. Ce montage contient un amplificateur linéaire intégré supposé idéal et de gain infini.

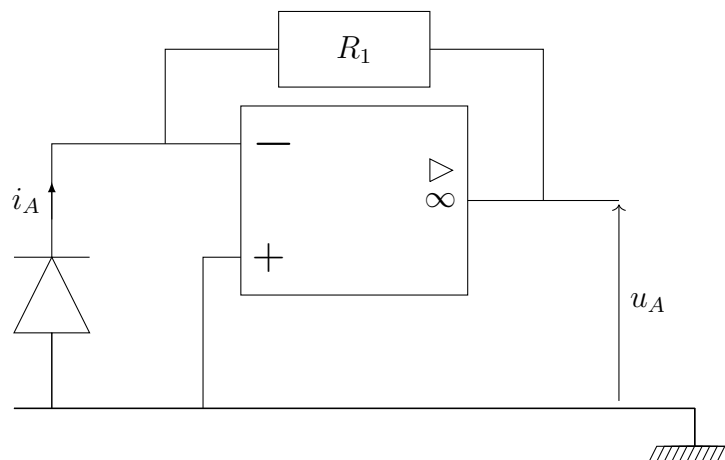


FIGURE 7 – Montage convertisseur courant-tension.

41. Dans le montage de la figure 7, donner l'expression de la tension de sortie  $u_A$  en fonction du photocourant  $i_A$  issu du quadrant *A* de la photodiode.

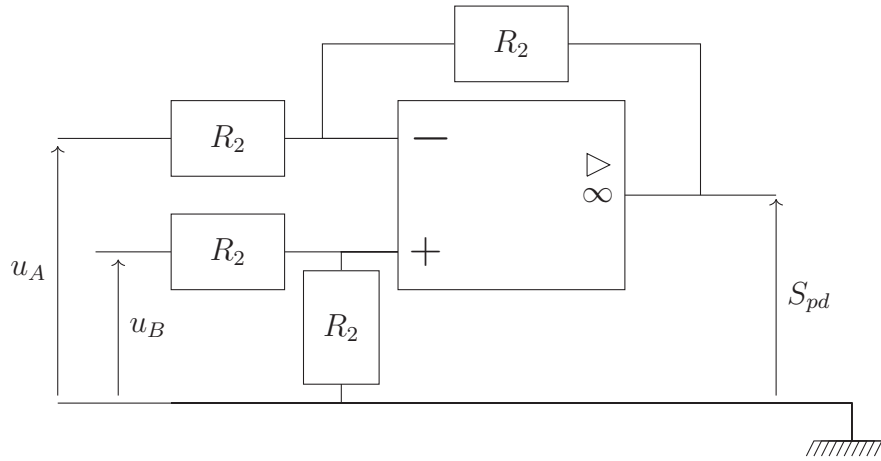


FIGURE 8 – Montage soustracteur.

Les tensions  $u_A$  et  $u_B$  issues des deux quadrants  $A$  et  $B$  de la photodiode sont reliées au montage de la figure 8 contenant un amplificateur linéaire intégré supposé idéal et de gain infini.

42. Dans le montage de la figure 8, donner l'expression de la tension de sortie  $S_{pd}$  en fonction des photocourants  $i_A$  et  $i_B$  issus des deux quadrants de la photodiode. Justifier qu'une déflexion de la pointe donne une tension de sortie  $S_{pd}$  non nulle proportionnelle à la déviation du faisceau laser, pour de petits déplacements du faisceau.

Le déplacement minimal mesurable du faisceau laser par la photodiode à quadrant est de l'ordre de  $0,75 \mu\text{m}$ .

### Exploitation de l'extrait de l'article

Dans cette expérience le rayon  $R = 98,0 \mu\text{m}$  de la sphère métallique a été mesuré par microscopie électronique à balayage (figure 9). La plaque et la sphère sont en aluminium et l'amplitude quadratique moyenne de la rugosité des surfaces a été mesurée par AFM :  $\sqrt{\langle h^2 \rangle} = 35 \text{ nm}$ .

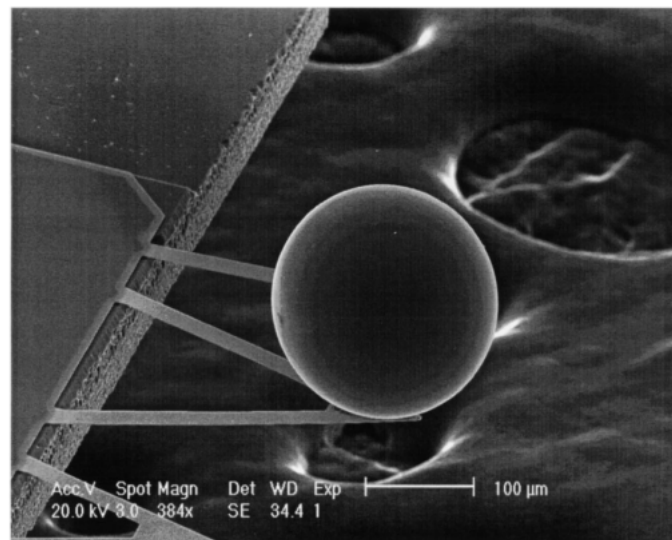


FIGURE 9 – Image de la sphère métallique montée sur la pointe de l'AFM obtenue par microscopie électronique à balayage.

En mesurant le déplacement de l'extrémité de la pointe du microscope sur laquelle est fixée la sphère, on obtient après calculs l'évolution de la force de Casimir  $F_{C,s}^{\text{exp}}$  en fonction de la distance



$a$  entre la sphère et la plaque métallique. Les résultats expérimentaux sont consignés sur la figure 11.

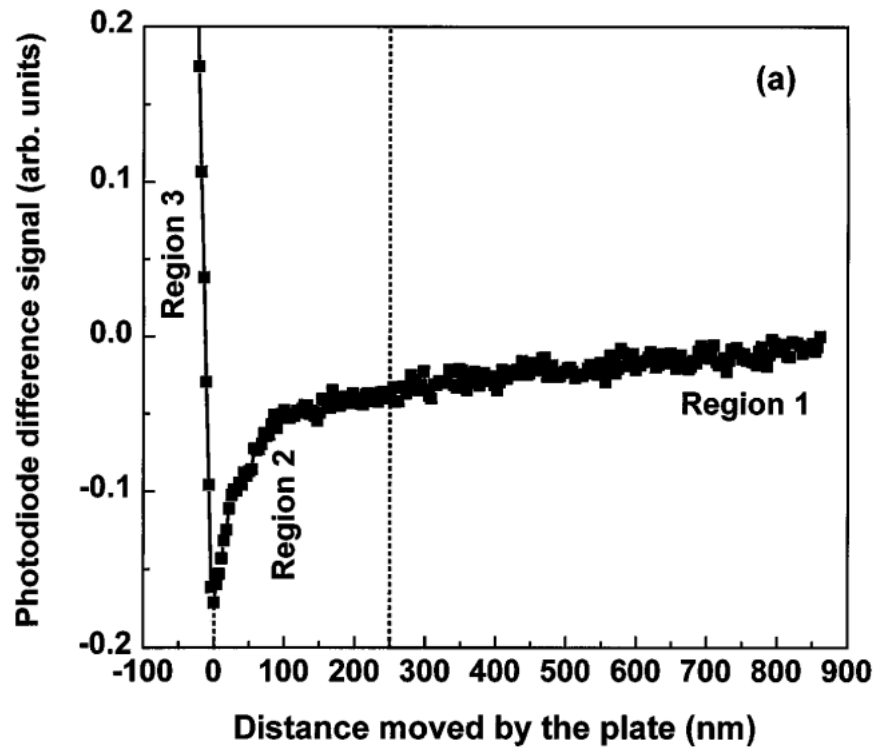


FIGURE 10 – Allure de l'évolution de la différence des signaux issus des photodiodes en fonction du déplacement de la plaque.

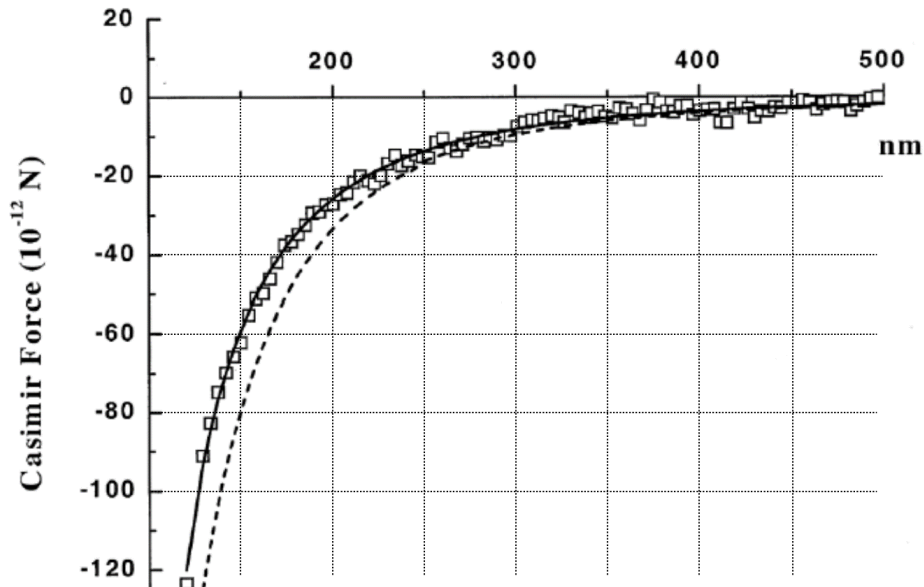


FIGURE 11 – Résultats expérimentaux de la force de Casimir mesurée en fonction de la distance sphère-plaque. La courbe en trait plein représente l'expression théorique de la force Casimir tenant compte des corrections de conductivité et de rugosité. La courbe en trait pointillé correspond à la courbe théorique de la force de Casimir sans correction. Les points de mesures sont représentés par des carrés dont la dimension permet d'estimer les incertitudes de mesure.

43. Cette question nécessite de l'initiative de la part du candidat : toute tentative de résolution sera valorisée. En vous appuyant sur le schéma de la figure 6, expliquer le principe de la mesure du déplacement de l'extrémité la pointe dans un microscope à force atomique. Faire un schéma. Préciser la relation entre le déplacement du faisceau laser  $d_{\text{laser}}$  et le déplacement vertical subi par l'extrémité de la poutre noté  $d$  faisant intervenir  $D$  la distance entre la photodiode et la poutre et  $L$  la longueur de la poutre. Quel doit être l'ordre de grandeur de  $D$  pour mesurer  $d \sim 5,0 \text{ nm}$  ?
44. Expliquer la signification de la phrase suivante de l'article : « To measure the Casimir force between the sphere and plate they are grounded together with the AFM. » et expliquer pourquoi l'on prend cette précaution.
45. Dans la formule  $a = a_{\text{piezo}} - \frac{S_{pd}}{m}$  issue de l'extrait de l'article, expliquer la différence entre  $a$  et  $a_{\text{piezo}}$  et la signification de ces deux termes. Quelle est l'erreur relative effectuée sur  $a$  si on l'assimile à  $a_{\text{piezo}}$  ?
46. Proposer une méthode permettant de déterminer la force de Casimir à partir de la mesure de  $d$ .
47. Obtenir à partir de la figure 11, la valeur numérique de la force de Casimir mesurée à la distance  $a = 150 \text{ nm}$  notée  $F_{C,s}^{\text{exp}}$  (attention l'abscisse commence à une valeur  $a = 100 \text{ nm}$ ) ainsi que son incertitude, notée  $u(F_{C,s}^{\text{exp}})$ . Obtenir la valeur numérique de la force de Casimir théorique sans tenir compte des corrections puis calculer l'écart normalisé.
- Obtenir la valeur numérique théorique de la force de Casimir tenant compte des corrections, notée  $F_{C,s}^{\text{corr}}$ . Calculer l'écart normalisé avec cette nouvelle valeur théorique puis conclure.

## Partie à dominante chimie

### Un liquide, du gaz, des ultrasons, des bulles... la sonochimie

*Les différentes parties de ce sujet sont indépendantes.*

*Chaque réponse doit être correctement rédigée et justifiée par des arguments précis et concis.*

*Des données utiles à la résolution sont indiquées en fin d'énoncé.*

Les ultrasons sont des ondes mécaniques dont la gamme de fréquences [18 kHz - 100 MHz] se situe au-dessus de celle des sons audibles par l'Homme. Jusqu'à des fréquences de 100 kHz, les ultrasons sont dits de basses fréquences. Pour des fréquences dépassant respectivement 100 kHz et 1 MHz, on entre dans le domaine des ultrasons de hautes puis de très hautes fréquences. Les fréquences au-dessus de 100 GHz, correspondent aux hypersons.

La puissance ultrasonore, qui permet de quantifier l'énergie ultrasonore transmise au milieu, est un paramètre déterminant, des applications envisageables des ultrasons comme le montre la **figure 1**. Le contrôle non destructif ainsi que le diagnostic médical font appel à des ultrasons de faibles puissances ultrasonores (< 1 W).

Les applications des ultrasons de puissance (> 10 W) sont directement liées au phénomène de cavitation acoustique au sein d'un liquide, c'est-à-dire à la formation, à la croissance et la brusque implosion de microbulles de gaz dans un liquide. Les ultrasons de puissance peuvent être qualifiés d'invasifs et induisent des effets locaux physiques ou mécaniques (micro-jets, ondes de choc ...) et chimiques (génération de radicaux et d'espèces actives) extrêmes dans le milieu irradié.

La sonochimie étudie les effets des ondes ultrasonores sur les réactions chimiques.

Ultrasons de puissance (> 10 W)	Extraction solide-liquide		
	Sonochimie		
	Dégazage		
	Démoussage		
	Nettoyage		
Ultrasons de faible puissance (< 1 W)	Emulsification		
	Sonars marins		Diagnostic
	Contrôle non destructif		
	Basses fréquences 18 kHz à 100 kHz	Hautes fréquences 100 kHz à 1 MHz	Très hautes fréquences > 1 MHz

**Figure 1. Domaine ultrasonore. Applications.**

#### A. Création d'une onde ultrasonore.

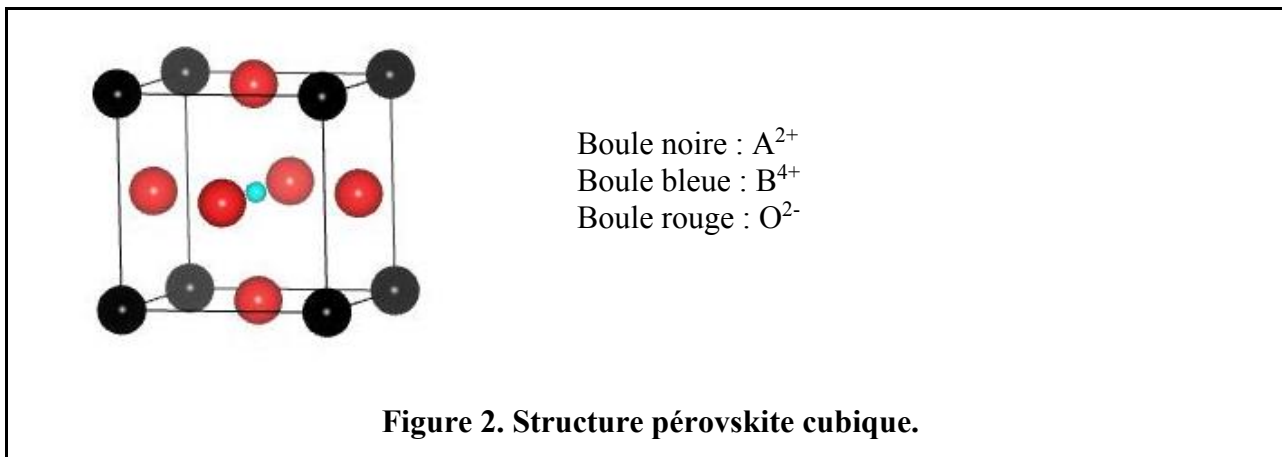
La création d'une onde ultrasonore nécessite l'utilisation d'un transducteur capable de convertir une grandeur physique d'entrée en une force mécanique. Les matériaux piézoélectriques qui peuvent se déformer lorsqu'un champ électrique leur est appliqué permettent de transformer une différence de potentiel électrique alternative en une vibration à l'origine de la production des ultrasons.

Les céramiques piézoélectriques PZT (zircono-titanate de plomb) sont largement utilisées. Les céramiques PZT sont des matériaux de formule chimique  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  où  $0,48 \leq x \leq 0,54$ .

1. L'élément chimique titane (Ti) se situe sur la quatrième ligne et dans la quatrième colonne du tableau périodique des éléments. Donner la configuration électronique d'un atome de titane dans son état fondamental. Dans les minerais, le titane oxydé peut se présenter sous la forme de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Donner la formule de l'ion du titane présent dans cet oxyde. Commenter.

Les céramiques PZT adoptent une structure pérovskite de formule générale  $\text{ABO}_3$  où A et B sont sous forme cationique ( $\text{A}^{2+}$ ,  $\text{B}^{4+}$ ) et associés à l'anion oxyde  $\text{O}^{2-}$ .

La **figure 2** représente la maille de la structure pérovskite cubique.



2. Vérifier que le schéma de la maille (**figure 2**) est en accord avec la formule générale de la pérovskite ( $\text{ABO}_3$ ). Définir le terme coordinence. Déterminer, pour la structure représentée sur la **figure 2**, la valeur de la coordinence d'un cation  $\text{A}^{2+}$  ainsi que celle d'un cation  $\text{B}^{4+}$ .

La piézoélectricité peut se définir comme une polarisation induite par une déformation mécanique dans les cristaux. La piézoélectricité trouve son origine dans une transition structurale permettant d'induire une polarisation macroscopique. La piézoélectricité apparaît dans les cristaux sans centre de symétrie (maille non centrosymétrique).

Le facteur de Goldschmidt ( $t$ ) permet dans une toute première approche de prévoir une éventuelle transition de phase structurale.

Le facteur de Goldschmidt ( $t$ ) est défini par la relation

$$t = \frac{r_A + r_O}{(r_B + r_O)\sqrt{2}},$$

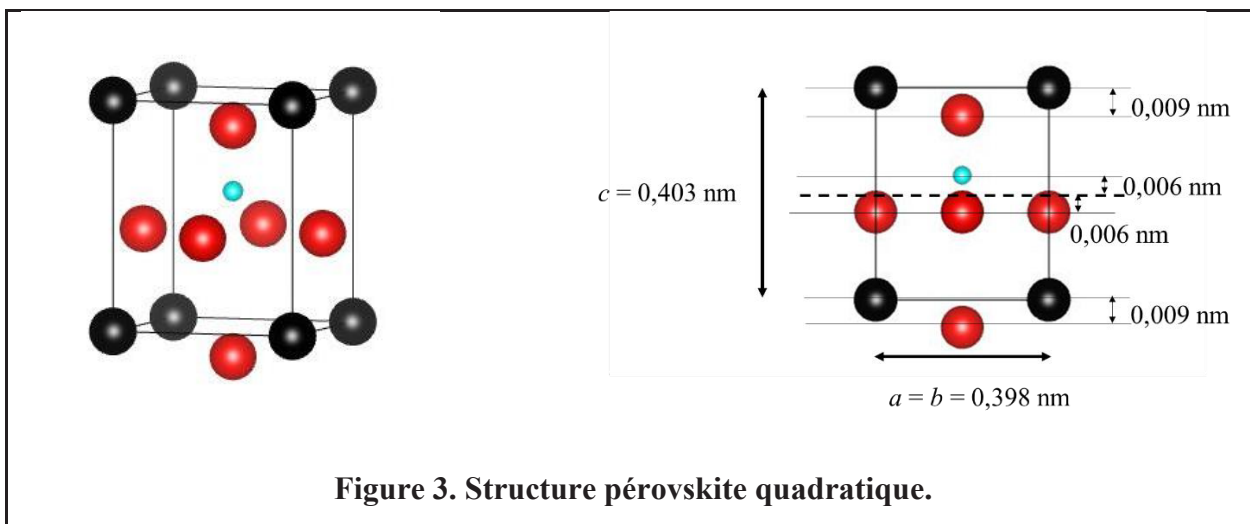
où  $r_A$  et  $r_B$  désignent respectivement les rayons des cations  $\text{A}^{2+}$  et  $\text{B}^{4+}$  et  $r_O$  le rayon de l'anion oxyde.

3. En considérant une structure pérovskite cubique parfaite (sphères dures empilées de manière compacte), déterminer la valeur du facteur de Goldschmidt ( $t$ ).

4. Dans le cas de la structure cristalline du titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ), la valeur du facteur de Goldschmidt est légèrement supérieure à 1. On observe une distorsion de la structure cubique lors du refroidissement (**figure 3**). La maille devient quadratique (étirement selon la direction verticale ;  $a = b = 0,398 \text{ nm}$  et  $c = 0,403 \text{ nm}$ ) et on note un léger déplacement du cation  $\text{Ti}^{4+}$  ainsi que des anions  $\text{O}^{2-}$ . L'ion  $\text{Ti}^{4+}$  se déplace de  $0,006 \text{ nm}$  verticalement vers le haut. Les ions oxyde se déplacent verticalement vers le bas : de  $0,009 \text{ nm}$  pour ceux des faces supérieure et inférieure et de  $0,006 \text{ nm}$  pour ceux des quatre faces latérales.

Montrer que, suite à cette distorsion, le barycentre des charges positives et le barycentre des charges négatives ne sont plus confondus.

Calculer le moment dipolaire de la maille de titanate de baryum.

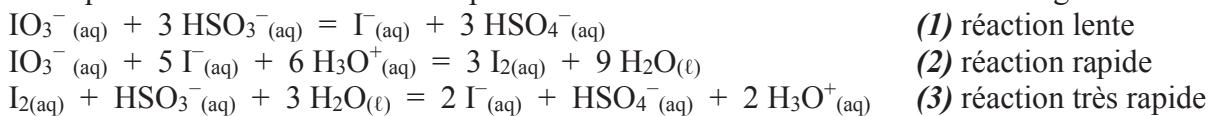


## B. Aperçu de l'histoire de la sonochimie.

Dès 1927, l'accélération de réactions chimiques sous ultrasons est mentionnée dans la littérature. Richards et Loomis <sup>[a]</sup> ont notamment étudié la réduction des ions iodate ( $\text{IO}_3^-$ ) par les ions hydrogénosulfite ( $\text{HSO}_3^-$ ) en présence d'empois d'amidon.

[a] W.T. Richards, A.L. Loomis, *The chemical effects of high frequency sound waves. I. A preliminary survey*, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 3086-3100.

Les équations de réaction suivantes permettent de modéliser l'évolution du mélange réactionnel :



Les réactions seront considérées comme totales dans le sens direct.

5. Donner le schéma de Lewis de l'ion hydrogénosulfate ( $\text{HSO}_4^-$ ) et préciser sa géométrie (modèle VSEPR).

6. Dans la molécule d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), deux longueurs de liaison SO sont observées :  $\ell_1 = 142,2 \text{ pm}$  et  $\ell_2 = 157,4 \text{ pm}$ . Discuter, pour l'ion hydrogénosulfate, le nombre de longueurs de liaisons SO différentes attendu et leurs valeurs par rapport à  $\ell_1$  et  $\ell_2$ .

Le suivi cinétique a été effectué en déterminant la durée nécessaire à l'apparition d'une coloration bleue.

7. Donner l'origine de cette coloration bleue. Préciser qualitativement le réactif qui doit être limitant pour qu'une coloration bleue apparaisse en fin de réaction. En considérant les équations de réaction (1), (2) et (3), déterminer l'inégalité que doivent vérifier les concentrations initiales en ions iodate et en ions hydrogénosulfite pour permettre l'apparition de la coloration bleue.

La température d'un milieu réactionnel soumis aux ultrasons augmente au cours du temps.

Dans un premier temps, Richards et Loomis ont étudié l'influence de la température sur la cinétique du processus de réduction des ions iodate par les ions hydrogénosulfite en conditions silencieuses. Les durées nécessaires à l'apparition de la coloration bleue ont été relevées pour plusieurs températures et sont reportées dans le **tableau 1**.

Température (en °C)	20,7	25,6	30,2	33,1
Durée (en s)	244	213	188	174

**Tableau 1. Durée d'apparition de la coloration bleue en fonction de la température.**

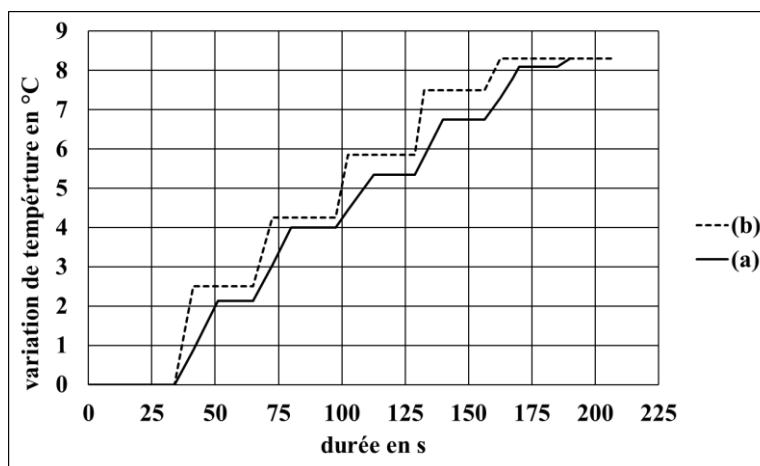
8. Rappeler la loi habituellement considérée pour rendre compte de l'influence de la température sur la vitesse d'une réaction. A partir des valeurs du **tableau 1**, discuter la validité de cette loi pour l'expérience considérée.

Le **document 1** regroupe des résultats expérimentaux obtenus par Richards et Loomis.

Le mélange **(a)** et le mélange **(b)** ont des compositions initiales identiques.

Le mélange **(a)** est soumis à irradiation ultrasonore.

Le mélange **(b)** est étudié en conditions dites « silencieuses » et légèrement chauffé par une source de chaleur extérieure.



**Figure 4. Evolution de la température du mélange réactionnel au cours du temps.**

	Time elapsed before raying, seconds	Temp. at start, °C	Average temp., °C	Final temp., °C	Time end-point reached, seconds
<b>(a)</b>	34	23,8	28,1 during raying	32,1	190
<b>(b)</b>	---	23,8	28,5 during experiment	32,1	207

**Tableau 2. Valeurs caractéristiques de chacune des expériences.**

**Document 1. Réduction des ions iodate par les ions hydrogénosulfite.**

9. Richards et Loomis sont considérés comme les pionniers de la sonochimie. Discuter dans quelle mesure les résultats de Richards et Loomis, présentés précédemment, permettent de conclure à une accélération de la réaction sous irradiation ultrasonore.

En 1929, Schmitt et Johnson <sup>[b]</sup> décrivent la sonolyse de l'eau : dans l'eau, les ondes ultrasonores (hautes fréquences : 200-1000 kHz) sont à l'origine de la coupure homolytique de la molécule d'eau et par conséquent de la formation des radicaux  $H^{\bullet}$  et  $HO^{\bullet}$ .

[b] F.O. Schmitt, C.H. Johnson, O. A.R., *Oxidation promoted by ultrasonic radiation*, J. Am. Chem. Soc., 51 (1929) 370-375. 9.

10. A partir des données thermodynamiques fournies, déterminer l'enthalpie standard de dissociation de la liaison covalente O-H. Conclure sur la possibilité ou non d'envisager la photo-

dissociation de la liaison covalente OH dans les couches supérieures de l'atmosphère terrestre par le rayonnement UV solaire.

### C. Phénomène de cavitation acoustique.

Le phénomène de cavitation homogène, caractérisé par la formation de bulles de vapeur dans un liquide pur isotherme, est obtenu par abaissement de la pression hydrostatique à une valeur inférieure à la tension de vapeur du liquide à la température considérée.

11. Faire un schéma annoté du diagramme d'état d'un corps pur. Préciser la particularité du diagramme d'état de l'eau. Justifier que, sur un diagramme d'état du corps pur, le lieu géométrique associé à des systèmes diphasés soit une courbe.

12. Illustrer sur le diagramme d'état d'un corps pur, le phénomène de cavitation et le comparer au phénomène d'ébullition.

Les ultrasons sont des ondes mécaniques et élastiques qui possèdent toutes les propriétés générales des ondes sonores se propageant au travers de milieux fluides, solides, gazeux ou liquides (déformation du milieu).

Dans un milieu liquide, l'action des ultrasons repose essentiellement sur le phénomène de cavitation présenté dans le **document 2**.

La cavitation est définie comme une perturbation d'un milieu liquide continu sous l'effet de contraintes excessives, accompagnée par la formation, l'expansion et finalement l'implosion violente de bulles créées par cette perturbation. La cavitation décrit l'oscillation non linéaire d'une bulle de gaz et/ou de vapeur dans le liquide.

La variation de pression responsable de la croissance de la bulle peut être provoquée par un champ acoustique de forte puissance ; on parle dans ce cas de cavitation acoustique. En s'effondrant sur elles-mêmes en moins d'une microseconde (implosion), ces microbulles de cavitation induisent localement, au sein de la bulle, des températures et des pressions extrêmes (théorie du « point chaud »).

Incroyables effets sonochimiques ! <sup>[c]</sup>

A titre de comparaison approximative, l'implosion des bulles de cavitation conduit à des effets incroyables comme des températures égales à celles de la surface du Soleil (5800 K), des pressions identiques à celles du fond de l'océan (400 bar), une durée de vie de l'ordre de celle de la foudre, et une vitesse de refroidissement d'un million de fois plus rapide qu'une barre de fer chauffée à rouge plongée dans l'eau !

[c] *Actualité chimique* n° 410

On peut estimer qu'une bulle ayant initialement un rayon d'équilibre de 5  $\mu\text{m}$  (sous la pression de 1 bar et à la température de 293 K) va se dilater jusqu'à atteindre un rayon de 50  $\mu\text{m}$  lors d'une phase de décompression, mais rétrécir jusqu'à une valeur de rayon égale à 0,7  $\mu\text{m}$  dans une phase de compression.

#### Document 2. Le phénomène de cavitation.

13. L'effondrement d'une bulle (implosion) est si rapide que la chaleur produite par l'échauffement n'a pas le temps de se propager dans le liquide environnant : la bulle est comme isolée thermiquement du liquide, et la température augmente brutalement. Dans le cadre de cette hypothèse, donner une estimation de la pression et de la température qui seraient atteintes lors de l'implosion d'une bulle (supposée contenir un gaz noble). Commenter.



## D. Caractérisation des réacteurs sonochimiques.

De nombreux paramètres peuvent modifier les effets des ultrasons sur une réaction chimique, une préparation de matériau ou tout autre procédé.

La caractérisation des réacteurs sonochimiques est primordiale pour assurer la reproductibilité et la comparaison des expériences.

Les outils de caractérisation de l'activité ultrasonore s'appuient sur les effets des ultrasons sur le milieu irradié et sont souvent classés en technique physique ou chimique.

### D.1. Technique physique.

L'activité sonochimique est étroitement liée à la puissance acoustique ( $P_{ac}$ ). La puissance acoustique est l'énergie dissipée dans le milieu par unité de temps d'irradiation ultrasonore.

La calorimétrie est une méthode physique, rapide et simple à mettre en œuvre, qui permet de déterminer la puissance acoustique. Elle se base sur la mesure de l'échauffement d'une masse d'eau connue sous l'effet de l'irradiation ultrasonore et repose sur l'hypothèse que toute la puissance acoustique absorbée l'est sous forme de chaleur. Les calculs sont réalisés en considérant le système comme adiabatique.

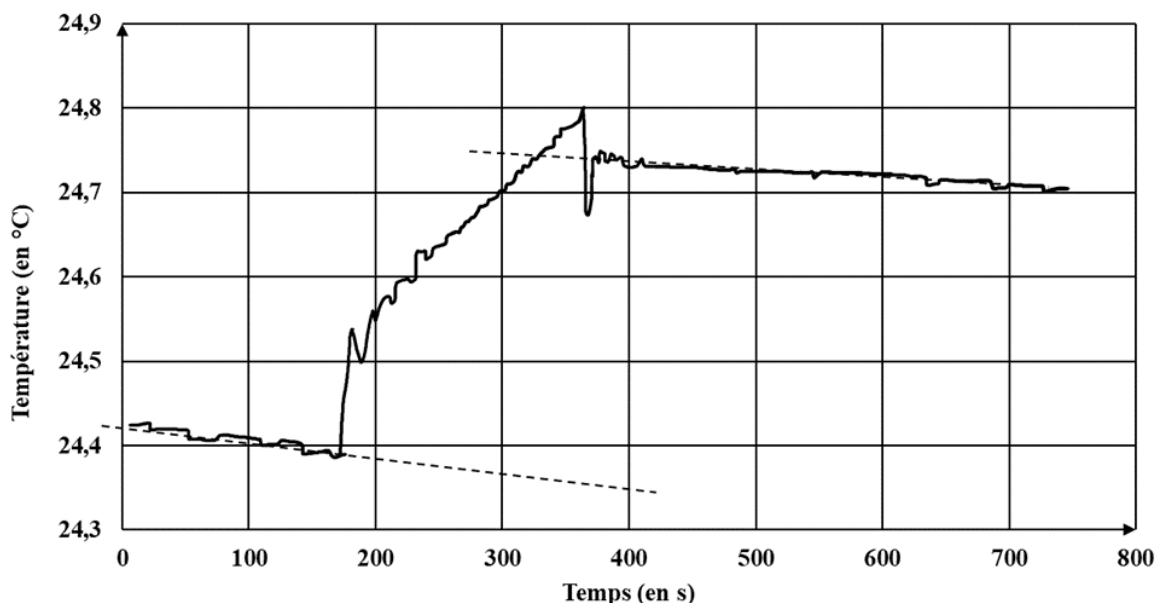
Le **document 3** détaille une telle expérience de calorimétrie.

T. Kikuchi and T. Uchida 2011 *J. Phys. : Conf. Ser.* **279** 012012

« Degassed water (1200 cm<sup>3</sup>) was used for the power measurements. The water temperatures were measured using a thermometer with a resolution of 0.01°C. The room temperature was maintained at 23°C ± 0.5°C during the measurements.

**Figure 5** shows an example of the time dependence of water temperature variation during actual ultrasonic power measurements. The water temperature measurement starts at 0 seconds, and ultrasound exposure begins three minutes after starting the measurement. The water temperature then gradually rises due to ultrasound exposure. Ultrasound exposure continues for three minutes, and then temperature measurement continues for eight minutes after exposure, until the temperature stabilizes.

The temperature variations before and after the exposure are approximated by linear regression and are then extrapolated to the time that ultrasonic exposure finishes. »



**Figure 5.**

**Document 3. Détermination par calorimétrie de la puissance acoustique d'un réacteur.**



14. Déterminer, en expliquant avec soin la méthode utilisée, la puissance acoustique pour le réacteur sonochimique utilisé dans l'expérience décrite précédemment (**document 3**). Si nécessaire la **figure 5** sera reproduite rapidement sur la copie pour être annotée.

### D.2. Technique chimique.

Plusieurs méthodes de dosimétrie chimique permettent la quantification de l'activité chimique en sonochimie, c'est à dire de caractériser la production de radicaux libres sous irradiation ultrasonore.

La dosimétrie au titane (IV) est simple d'utilisation et sélective. Elle s'appuie sur la formation d'un complexe de couleur jaune ( $\text{TiOO}^{2+}$ ) lors de la réaction entre l'eau oxygénée et l'ion  $\text{TiO}^{2+}$ .

La réaction de complexation est modélisée par l'équation de réaction suivante



15. Préciser les nombres d'oxydation du titane, de l'oxygène et de l'hydrogène dans chacune des entités chimiques de l'équation de réaction (4).

L'ion complexe  $\text{TiOO}^{2+}$  est la seule espèce absorbant dans le domaine du visible.

La **figure 6** donne le spectre d'absorption de l'ion  $\text{TiOO}^{2+}$ .

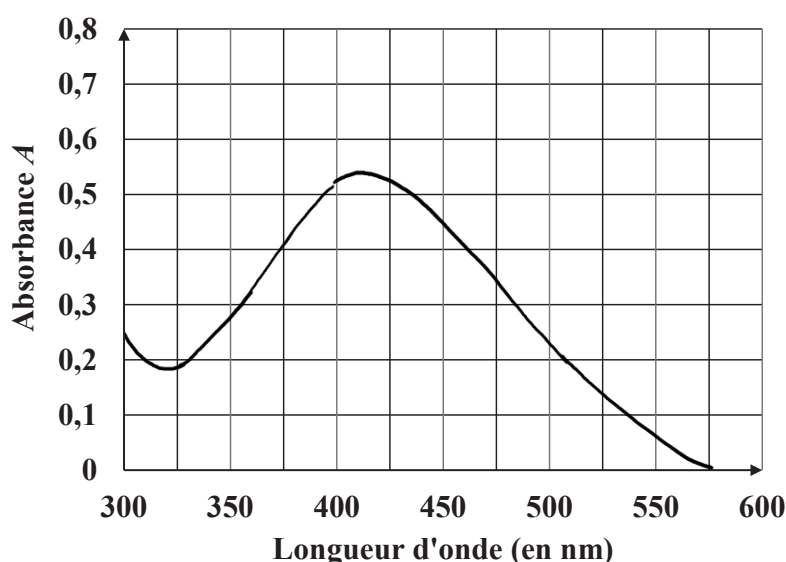


Figure 6. Spectre d'absorption de l'ion  $\text{TiOO}^{2+}$ .

Dans la suite, l'ensemble des mesures expérimentales est réalisé à une longueur d'onde, choisie égale à 405 nm.

16. Donner la définition de l'absorbance  $A$ . Discuter le choix de la longueur d'onde de travail pour les mesures spectrophotométriques.

Sullivan et Tyree <sup>[d]</sup> ont étudié la cinétique de la réaction de formation du complexe modélisée par l'équation de réaction (4) ( $\text{TiO}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} = \text{TiOO}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ ).

[d] Sullivan D., Tyree M. *Int J Chem Kinet* 39: 457–461, 2007

Les conditions opératoires initiales sont

$[\text{H}_2\text{O}_2] = 7,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Ti(IV)OSO}_4] = 6,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentration égale à  $0,9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La température est fixée à 290 K.

La **figure 7** résume les résultats expérimentaux.

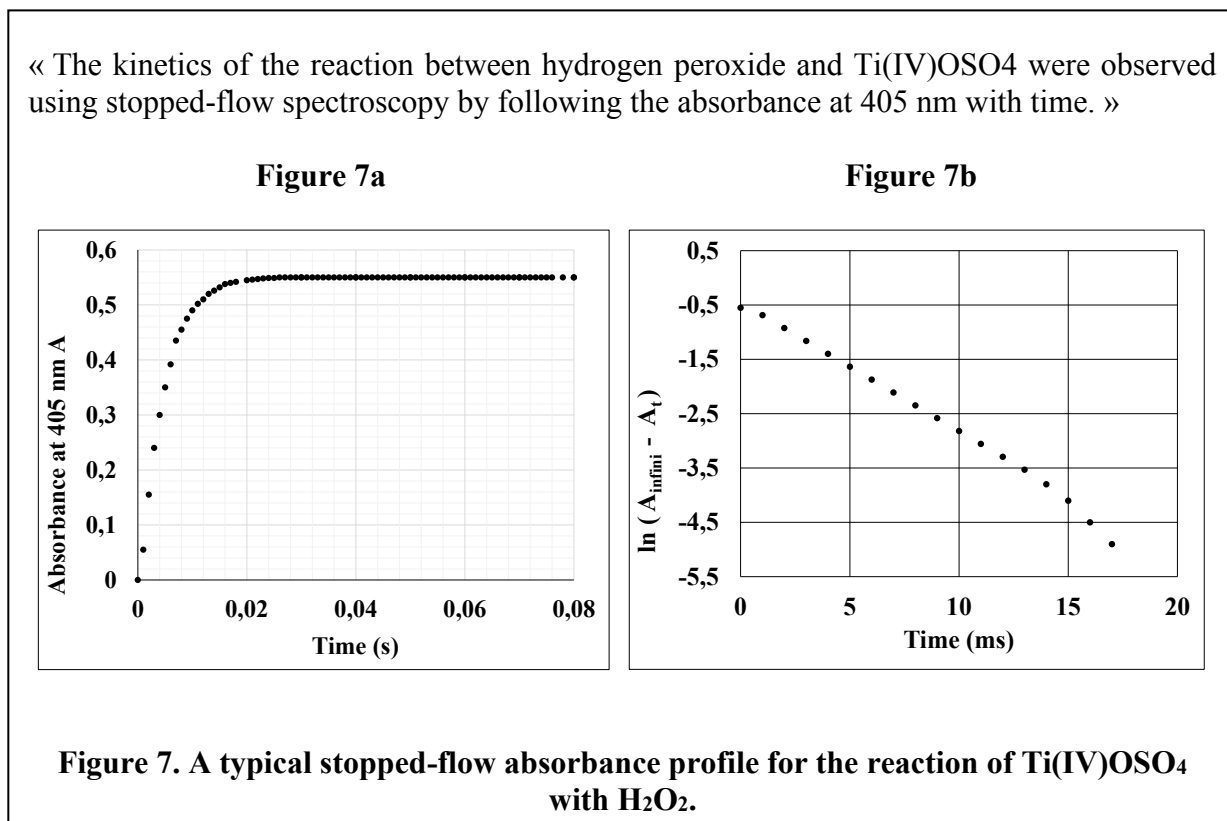
La **figure 7a** donne l'évolution de l'absorbance  $A_t$  en fonction du temps  $t$ .

La **figure 7b** correspond à l'exploitation des valeurs d'absorbances pour les mesures réalisées entre 0 et  $1,7 \cdot 10^{-2}$  s.

La grandeur portée en ordonnée est

$\ln (A_{\text{infini}} - A_t)$ ,

où  $A_{\text{infini}}$  représente la valeur de l'absorbance au bout d'un temps très long et  $A_t$ , l'absorbance à l'instant  $t$ .



17. Montrer que les résultats expérimentaux regroupés sur la **figure 7** permettent de conclure que pour la réaction (4), l'ordre partiel par rapport au peroxyde d'hydrogène est égal à 1. Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente de la réaction de complexation.

La réaction (4) (extrêmement rapide et considérée comme totale dans le sens direct) peut être exploitée pour déterminer la concentration d'un milieu en peroxyde d'hydrogène à partir de mesures de spectrophotométrie d'absorption.

La réalisation d'une droite d'étalonnage nécessite de disposer d'une solution mère de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) dont la concentration soit connue avec précision.

La concentration de l'eau oxygénée peut être déterminée en effectuant un dosage par une solution acidifiée de sulfate de cérium (IV) (Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>).

18. Ecrire l'équation de la réaction support du dosage et déterminer la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre  $K^\circ$ . Commenter la valeur obtenue.

19. Proposer une méthode de suivi du dosage permettant de repérer l'équivalence.

Le dosage a été réalisé sur un volume de 10 mL (prélevé à la pipette jaugée) d'eau oxygénée auquel a été ajouté un volume de 25 mL d'eau distillée (volume mesuré à l'éprouvette graduée de 25 mL).

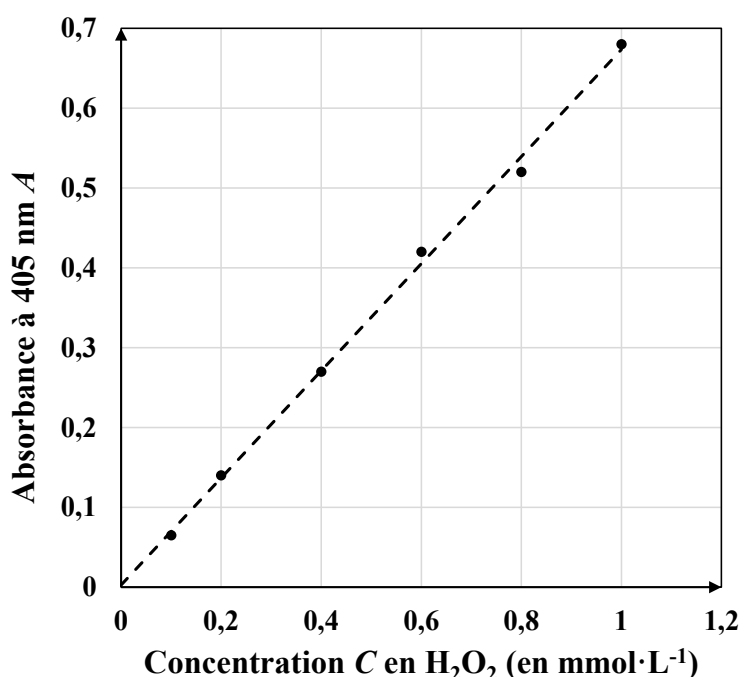
La burette (de 25 mL) contient une solution acidifiée de sulfate de cérium (IV) ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ) de concentration  $(2,00 \pm 0,02) \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume équivalent est de 9,35 mL.

**20.** Déterminer la concentration de l'eau oxygénée. Le résultat sera donné pour un niveau de confiance de 95% (facteur d'élargissement égal à 2). Détailler les différentes étapes du calcul d'incertitude.

On ajoute 0,5 mL d'une solution acidifiée de  $\text{Ti}(\text{IV})\text{OSO}_4$  de concentration  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à 50 mL d'eau oxygénée de concentration  $C$ .

On prépare six solutions qui diffèrent par la valeur de la concentration  $C$  de l'eau oxygénée utilisée ( $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \leq C \leq 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

La **figure 8** donne les valeurs de l'absorbance (à 405 nm et pour un trajet optique de 1 cm) de ces six solutions en fonction de la concentration  $C$  de l'eau oxygénée utilisée.

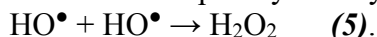


**Figure 8.** Absorbance à 405 nm en fonction de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**21.** Justifier l'allure de la courbe de la **figure 8**. Déterminer le coefficient d'absorption molaire de l'ion  $\text{TiOO}^+$ .

La dosimétrie chimique au titane (IV) permet de quantifier la production de radicaux libres ( $\text{HO}^\bullet$ ) dans un réacteur sonochimique.

En l'absence de pièges à radicaux, les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  formés par sonolyse de l'eau se recombinent en donnant du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )



La formation du peroxyde d'hydrogène peut être suivi par mesure spectrophotométrique si le milieu contient du  $\text{Ti}(\text{IV})\text{OSO}_4$ .

La dosimétrie au  $\text{Ti}(\text{IV})$  consiste donc à soumettre aux ultrasons une solution acidifiée de  $\text{Ti}(\text{IV})\text{OSO}_4$  et à suivre l'évolution de l'absorbance au cours du temps sur plusieurs minutes. Les résultats expérimentaux montrent que l'absorbance est proportionnelle au temps.

22. Déterminer l'ordre de la réaction formant le peroxyde d'hydrogène sous irradiation ultrasonore.

### E. Une synthèse du $\beta$ -santalène utilisant les méthodes sonochimiques.

Le  $\beta$ -santalène est un terpène naturel extrait du bois de santal. Corey et ses collaborateurs <sup>[e]</sup> en ont proposé une synthèse stéréosélective dont les différentes étapes ont pu facilement être transposées en sonochimie par Koussini, Bignan, Dupuy et Luche <sup>[f]</sup>. Le schéma général de la synthèse est donné sur la **figure 9**.

Les étapes sonochimiques sont identifiées par le symbole )))).

[e] E.J. Corey, R. Hartmann, P.A. Vatakencherry, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 2611

[f] Koussini, Bignan, Dupuy et Luche, *Actualité chimique* n° 170 p. 311

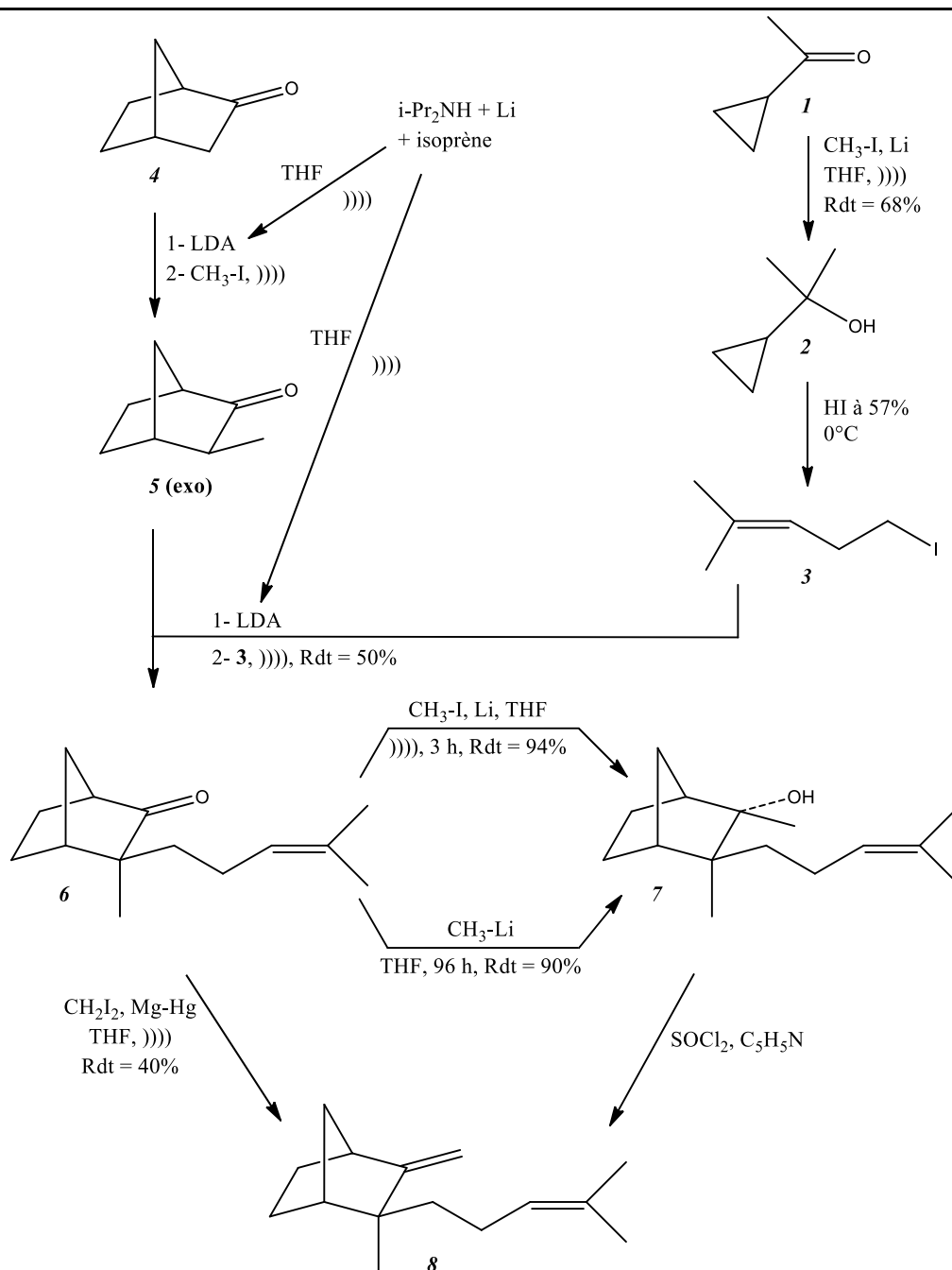


Figure 9. Schéma général de la synthèse du  $\beta$ -santalène.

23. Identifier le (ou les) centre(s) stéréogène(s) de la norbornanone (espèce chimique 4) et donner le nombre de stéréoisomères possibles en précisant la (ou les) relations existant entre eux.
24. Donner en nomenclature systématique le nom de l'espèce chimique 3.

Le **document 4** fournit les protocoles expérimentaux indiqués par les auteurs <sup>[f]</sup> permettant de transformer l'espèce chimique 1 en l'espèce chimique 3.

*Préparation du diméthyl cyclopropyl carbinol (espèce chimique 2)*

Dans un ballon monocol de 100 mL, on place sous argon (ou azote) 0,084 g de lithium (alliage à 2% de sodium), 0,42 g de méthyl cyclopropyl cétone (5 mmoles), 0,852 g (6 mmoles) d'iodure de méthyle dans 50 mL de tétrahydrofurane (THF) sec. Le ballon est fixé dans la cuve à ultrasons sur une zone de déformation maximale de surface. La hauteur optimale sera déterminée de façon à obtenir l'agitation la plus forte à l'intérieur, ce qui se traduit souvent par la formation d'un brouillard (nébulisation) de la solution. Dès que l'irradiation est commencée, le lithium s'attaque et devient brillant. Après 1 h, il a disparu en grande partie et le milieu jaune clair est hydrolysé par  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aqueux saturé. L'extraction suivie de séchage ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et évaporation de la solution organique donne 0,34 g (68%) d'une solution jaune pâle qui peut être utilisée sans purification pour l'étape suivante.

*Préparation de l'iodure de 4-méthyl-3-pentényle (composé 3)*

L'alcool obtenu au cours de l'étape précédente est placé dans un ballon de 10 mL, et refroidi au bain de glace. Sous agitation magnétique violente, on additionne 1,7 g d'acide iodhydrique à 57 % dans l'eau et l'agitation est poursuivie pendant 10 min, puis 15 min à température ambiante. Le mélange brut est extrait par  $2 \times 10$  mL d'hexane. La solution est lavée ( $\text{NaHCO}_3$ , puis  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , enfin  $\text{NaCl}$ ), séchée et le solvant évaporé. L'iodure brut est filtré sur silice et l'on obtient 0,4 g de produit purifié. Le rendement des deux étapes consécutives à partir de la cétone est d'environ 40%.

**Document 4. Protocoles expérimentaux pour le passage espèce chimique 1  $\rightarrow$  espèce chimique 3 <sup>[f]</sup>.**

25. Donner une estimation de la valeur du rendement de l'étape 2  $\rightarrow$  3.

Soit une espèce chimique notée E. On considère l'équilibre de partage de cette espèce chimique E entre une phase aqueuse et une phase organique :  $E_{(\text{aq})} = E_{(\text{org})}$ . On appelle  $K_p$ , la constante d'équilibre thermodynamique de cette équation appelée constante de partage. Pour les applications numériques on prendra :  $K_p = 10$ .

Une phase aqueuse de volume  $V_{\text{aq}}$  contient initialement  $n_0$  moles de l'espèce chimique E.

26. On réalise une extraction de cette phase aqueuse par un volume  $V_{\text{org}}$  de solvant organique (on choisit :  $V_{\text{org}} = V_{\text{aq}}$ ). Exprimer, le nombre de moles de E qui est passé dans la phase organique, en fonction de  $n_0$ .

27. On réalise maintenant deux extractions successives. Pour chaque extraction, on utilise un volume  $V'_{\text{org}}$  de solvant organique tel que  $V'_{\text{org}} = V_{\text{aq}} / 2$ . Calculer en fonction de  $n_0$ , la quantité de matière totale de E récupérée en phase organique. Commenter le choix d'extraire avec  $2 \times 10$  mL d'hexane, dans le mode opératoire proposé dans le **document 4**.

28. Expliquer le rôle du lavage par la solution d'hydrogénocarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ).

29. Proposer un mécanisme réactionnel envisageable pour l'étape permettant de passer de l'espèce chimique 2 à l'espèce chimique 3.

---

## Données :

Charge élémentaire :  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante de Planck :  $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Constante d'Avogadro :  $\mathcal{N} = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Célérité de la lumière dans le vide :  $c = 3 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

A 298 K :  $\frac{RT}{F} \times \ln 10 = 59,1 \text{ mV}$

1 debye = 1 D =  $3,33 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$

A 298 K :

Enthalpie standard de formation de l'eau liquide :  $\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de vaporisation de l'eau :  $\Delta_{\text{vap.}} H^\circ (\text{H}_2\text{O}) = 40,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de dissociation de liaison :

$\Delta_{\text{diss.}} H^\circ (\text{O}=\text{O}) = 498,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{diss.}} H^\circ (\text{H}-\text{H}) = 436,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Capacité thermique molaire standard de l'eau liquide (à 298 K et valeur considérée comme indépendante de la température) :  $C_{p,m}^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 75,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Numéro atomique :

$Z_{\text{H}} = 1$        $Z_{\text{O}} = 8$        $Z_{\text{S}} = 16$        $Z_{\text{Ba}} = 56$

Masse molaire atomique :

$M_{\text{H}} = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$        $M_{\text{O}} = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse volumique de l'eau liquide :  $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Potentiels standard d'oxydo-réduction à 298 K :

Couple redox	$\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	$\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^{-}_{(\text{aq})}$
$E^\circ$ (en V)	1,61	0,69	0,62

Constantes d'acidité à 298 K :

Couple acide/base	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} / \text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})}$	$\text{HCO}_3^{-}_{(\text{aq})} / \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$
$pK_a$	6,35	10,33

	Burette (25 mL)	Pipette jaugée de 10 mL	Eprouvette graduée (25 mL)
Incertitude-type (en mL)	0,03	0,02	0,07

Transformation adiabatique d'un gaz parfait :  $PV^\gamma = \text{constante}$

Pour un gaz parfait monatomique, l'indice adiabatique  $\gamma$  est égal à 5/3.

---