

**SESSION 2025**

---

**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.**

A

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

## 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

## CONSIGNES A L'ATTENTION DES CANDIDATS

Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

Le candidat n'hésitera pas à formuler les commentaires qui lui semblent pertinents, même lorsque l'énoncé ne le demande pas explicitement. Le barème tient compte de ces initiatives, ainsi que des qualités de rédaction de la copie.



## Partie à dominante physique

## Détecteur de photons de type KID



## Données numériques

Constante de Boltzmann	:	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante d'Avogadro	:	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	:	$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse molaire de l'hélium	:	$M_{\text{He}} = 4,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Enthalpie molaire de vaporisation de l'hélium	:	$L_v = 81 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse de l'électron	:	$m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Charge élémentaire	:	$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

## Conventions de la notation complexe :

Dans tout le problème, on prendra la convention :

$$s(t) = A \cos(\omega t + \varphi) \longrightarrow \underline{s}(t) = A e^{i(\omega t + \varphi)} \quad \text{où } i^2 = -1$$



## Principe des détecteurs de photons KID

Les détecteurs KID, ou "Détecteurs à inductance cinétique", constituent un type de détecteurs de photons, développés pour la première fois par des scientifiques du California Institute of Technology et du Jet Propulsion Laboratory en 2003. Ils sont composés de résonateurs micro-ondes supraconducteurs fonctionnant à très basse température. Les photons incidents sont absorbés par le matériau supraconducteur. Ils brisent ainsi des paires de Cooper (porteurs de charge du supraconducteur) et créent des quasi-particules en excès. L'inductance dite cinétique du supraconducteur est inversement proportionnelle à la densité des paires de Cooper : l'inductance du résonateur augmente donc lors de l'absorption des photons. Mesurer les variations en amplitude et en phase de la résonance équivaut alors à mesurer le nombre de photons absorbés par le résonateur.

L'objectif de ce problème est d'étudier le principe de fonctionnement d'un détecteur KID dans son environnement cryogénique. Le résonateur supraconducteur, à la base du détecteur KID, permet d'atteindre des très grands facteurs de qualité et donc de réaliser des détecteurs de grande sensibilité dans une large gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge lointain aux rayons X. Ceux-ci obligent à travailler à très faible température, en général inférieure au kelvin. Un des systèmes de refroidissement utilisés est étudié dans la partie I. Dans la partie II, on effectue une modélisation semi-classique d'un supraconducteur pour faire ressortir les propriétés principales utilisées dans le détecteur. La partie III décrit l'architecture du KID et la partie IV étudie son fonctionnement.

**Toutes les parties de ce problème sont indépendantes.**

# I Refroidissement du détecteur – Obtention de températures sub-kelvin

## I.1 Principe du refroidissement évaporatif

La technique de refroidissement utilisée ici repose sur un principe très simple, encore utilisé dans le désert par certains bédouins pour conserver au frais les boissons. On entoure les bouteilles d'un linge humide : l'énergie nécessaire à l'évaporation de l'eau contenue dans le linge est prélevée au contenu de la bouteille, ce qui permet de la refroidir.

1. On considère une bouteille de 1,00 L, totalement remplie d'eau liquide et entourée par une serviette mouillée imprégnée d'une masse  $m_0 = 10 \text{ g}$  d'eau liquide. En considérant que l'ensemble {bouteille, serviette} subit une transformation adiabatique, évaluer l'ordre de grandeur de la diminution de température  $\Delta T$  de la boisson après séchage complet de la serviette. Discuter et commenter le résultat obtenu. On donne l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau  $\ell_v = 2,37 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  ainsi que sa capacité thermique massique à l'état liquide  $c_{\text{eau}} = 4,18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

## I.2 Diffusion thermique – Étude d'un interrupteur thermique

On s'intéresse dans un premier temps au fonctionnement d'un "interrupteur thermique" dont le rôle est d'assurer un bon contact thermique entre ses deux bornes (A) et (B) en configuration fermée et d'isoler thermiquement ces mêmes bornes en configuration ouverte. Même si la géométrie d'un interrupteur réel est plus complexe, on se limitera ici au schéma de principe représenté sur la figure 1.



Figure 1: Schéma de principe d'un interrupteur thermique.

Les deux bornes (A) et (B) sont constituées d'un conducteur thermique parfait et sont respectivement aux températures  $T_A$  et  $T_B$ . Ces deux bornes conductrices sont séparées par une cavité cylindrique de longueur  $L$  et de section transversale d'aire  $S$ . On considérera que le matériau limitant la cavité (hachuré sur la figure 1) est un isolant thermique parfait.

En configuration fermée, la cavité est remplie d'un gaz de conductivité thermique  $\lambda$  qui assure le contact thermique entre les deux bornes (A) et (B). On étudie la diffusion thermique dans ce gaz situé entre les abscisses  $x = 0$  et  $x = L$ . Toute l'étude sera menée en régime stationnaire et on admettra que la température  $T(x)$  ne dépend que  $x$ .

2. Rappeler la loi de Fourier pour la diffusion thermique. On notera  $\vec{j}(M) = j(x)\vec{e}_x$  le vecteur densité de flux thermique.
3. Effectuer un bilan énergétique en **régime stationnaire** sur une tranche élémentaire de gaz de section d'aire  $S$  comprise entre les abscisses  $x$  et  $x + dx$  et en déduire une propriété de  $j(x)$ .  
En déduire l'expression de  $T(x)$  en fonction de  $T_A$ ,  $T_B$ ,  $x$  et  $L$ .
4. En notant  $\Phi_{A \rightarrow B}$  le flux thermique traversant le gaz de A vers B, montrer que l'on peut définir une conductance thermique  $G_{\text{th}}$  telle que  $\Phi_{A \rightarrow B} = G_{\text{th}}(T_A - T_B)$ . On exprimera  $G_{\text{th}}$  en fonction de  $\lambda$ ,  $L$  et  $S$ .
5. Sachant que  $\lambda = 3,54 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  dans les conditions de l'expérience, que  $L = 100 \mu\text{m}$  et que  $S = 13 \text{ cm}^2$ , calculer numériquement  $\Phi_{\text{fermé}}$ , la valeur de  $\Phi_{A \rightarrow B}$  quand l'interrupteur est fermé, lorsque  $T_A = 3,00 \text{ K}$  et  $T_B = 0,82 \text{ K}$ .

En configuration ouverte, la cavité est vide, ce qui assure l'absence de contact thermique entre les bornes A et B.

6. Dans ce cas idéal, que dire de la conductance thermique de l'interrupteur ouvert ?

7. En réalité, lorsque  $T_A = 3,00\text{ K}$  et  $T_B = 0,82\text{ K}$ , on constate expérimentalement qu'il subsiste un flux thermique  $\Phi_{A \rightarrow B}$  de valeur  $\Phi_{\text{ouvert}} = 92\text{ }\mu\text{W}$ . Quelle(s) hypothèse(s) remettre en cause pour expliquer l'existence de ce flux résiduel ?

### I.3 Refroidissement évaporatif sub-kelvin d'un détecteur KID

Le refroidissement sub-kelvin du détecteur KID est obtenu en utilisant le même principe que celui étudié dans la question 1 préliminaire. La pièce à refroidir est une plaque de cuivre en contact thermique avec la partie supraconductrice du détecteur et le refroidissement est obtenu par évaporation d'un bain d'hélium 4 contenu dans le récipient en cuivre appelé pot à condensation. L'évaporation est forcée à l'aide d'un pompage effectué par des charbons actifs, matériau présentant une surface spécifique élevée, ce qui lui confère un pouvoir adsorbant.

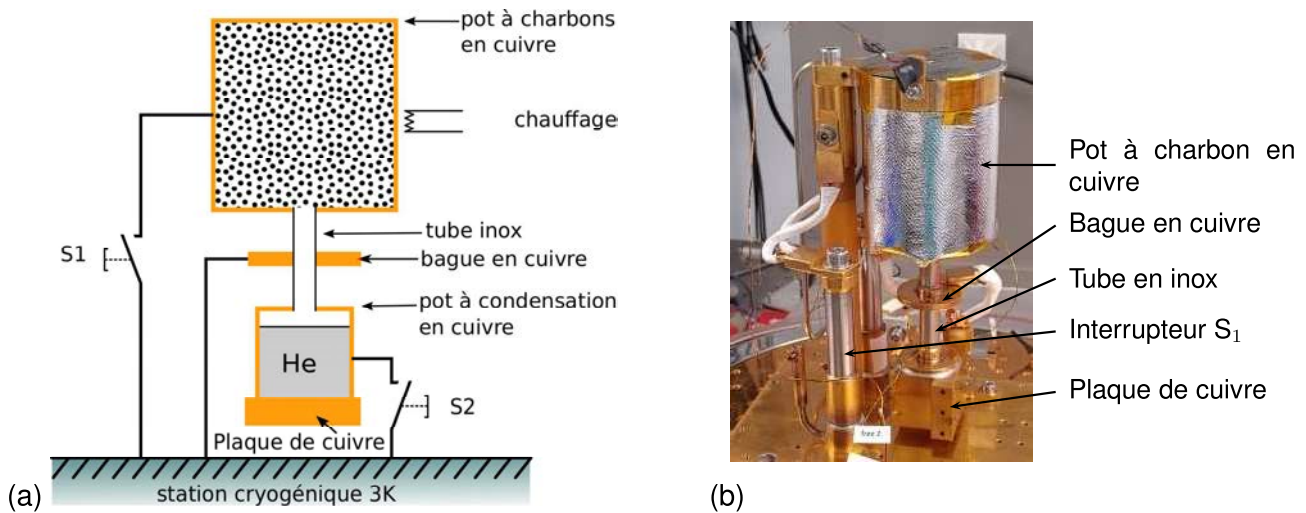


Figure 2: (a) Schéma du dispositif de refroidissement – (b) Photographie du dispositif

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 2. Il est construit au-dessus d'une station cryogénique jouant le rôle d'un thermostat et assurant une température de  $T_0 = 3,00\text{ K}$ . Il comprend :

- Le pot à condensation en cuivre contenant l'hélium 4 liquide, en contact avec la plaque de cuivre à refroidir.
- Le pot à charbons en cuivre contenant le charbon actif assurant le pompage des vapeurs d'hélium provenant du pot à condensation.
- Les deux pots communiquent par un tube en inox.
- Deux interrupteurs thermiques,  $S_1$  et  $S_2$ , permettant de connecter respectivement le pot à charbons et le pot à condensation à la station cryogénique.
- Un dispositif de chauffage du pot à charbons.

Une séquence typique de refroidissement se déroule en deux étapes :

- **1<sup>ère</sup> étape** : Phase d'initialisation. On chauffe le pot à charbons actifs pour que l'hélium gazeux qu'il renferme soit expulsé et se condense sous forme liquide dans le pot à condensation.
- **2<sup>ème</sup> étape** : Phase de refroidissement. On arrête le chauffage du pot à charbons pour que ces derniers pompent les vapeurs issues du bain d'hélium. Ce pompage refroidit le bain ainsi que le pot à condensation en cuivre et permet d'atteindre des températures sub-kelvin.

Répondre au deux questions suivantes de façon qualitative, sans calcul et en trois lignes maximum :

8. Sachant que l'hélium se liquéfie en dessous d'une température de 4,2 K à pression ambiante, quel doit être l'état des interrupteurs thermiques  $S_1$  et  $S_2$  pour la première étape ?
9. Sachant que les charbons adsorbent l'hélium dès que leur température est inférieure à 12 K, quel doit être l'état des interrupteurs thermiques  $S_1$  et  $S_2$  pour la deuxième étape ?

#### I.4 Phase de refroidissement

L'évolution de la température du pot à condensation et du bain d'hélium lors de la phase de refroidissement est représentée sur la figure 3 ci-contre.

On considère que le cuivre et l'hélium sont initialement à la température  $T_0 = 3,00$  K.

On rappelle que c'est l'évaporation de l'hélium liquide du pot de condensation qui permet le refroidissement jusqu'à une température limite de  $T_{\min} = 0,82$  K.

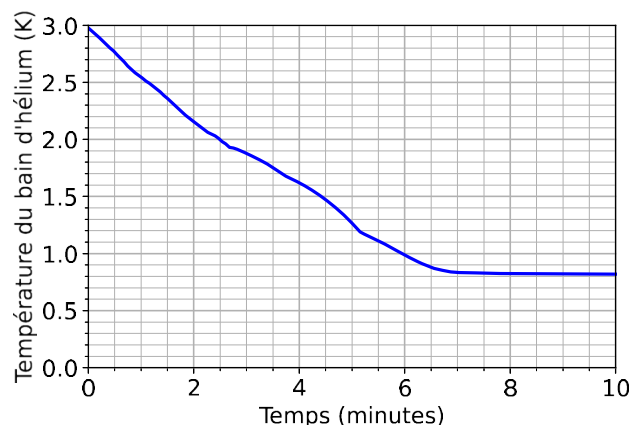


Figure 3: Évolution de la température du bain d'hélium lors de la phase de refroidissement.

#### > Ordres de grandeurs

10. Le volume de cuivre à refroidir est de  $V_{\text{Cu}} = 29 \text{ cm}^3$ . Calculer numériquement l'énergie  $Q_{\text{Cu}}$  à extraire du cuivre pour le refroidir de  $T_0 = 3,00$  K à  $T_{\min} = 0,82$  K.  
On donne la masse volumique du cuivre  $\rho_{\text{Cu}} = 8,96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , ainsi que la capacité thermique **massique** du cuivre dans ce domaine de température  $c_{\text{Cu}} = 0,028 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .
11. En déduire la valeur de  $N_{\min}$ , quantité d'hélium (en moles) à vaporiser pour réaliser cette opération.

Au départ, on dispose de  $N_0 = 0,375$  mol d'hélium liquide dans le pot à condensation. Lors de la phase de refroidissement, la vaporisation de l'hélium sert donc également à refroidir l'hélium liquide restant et on cherche à évaluer l'énergie supplémentaire à extraire pour ce refroidissement entre  $T_0 = 3,00$  K et  $T_{\min} = 0,82$  K.

12. En considérant une quantité d'hélium  $N_0$  constante, calculer numériquement l'énergie  $Q_{\text{He}}$  à extraire pour refroidir ce système de  $T_0$  à  $T_{\min}$ . On considérera en première approximation que la capacité thermique **molaire** de l'hélium est constante et a une valeur de  $C_{\text{He}} = 5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
13. Conclure sur l'importance relative des deux sous-systèmes à refroidir (cuivre et hélium). Pourquoi met-on alors une telle quantité d'hélium dans le pot à condensation et pas uniquement la quantité  $N_{\min}$  ?

#### > Prise en compte de la singularité de capacité thermique de l'hélium 4. Méthode numérique d'intégration

En fait, il est impossible de considérer la capacité thermique de l'hélium 4 constante entre  $T_0 = 3,00$  K et  $T_{\min} = 0,82$  K. En effet, la capacité thermique molaire  $C_{\text{He}}(T)$  de l'hélium 4 dépend fortement de la température et présente un pic à la température  $T_\lambda = 2,17$  K, comme le montre la figure 4.

L'objectif de la suite de cette partie est de prendre en compte cette singularité.



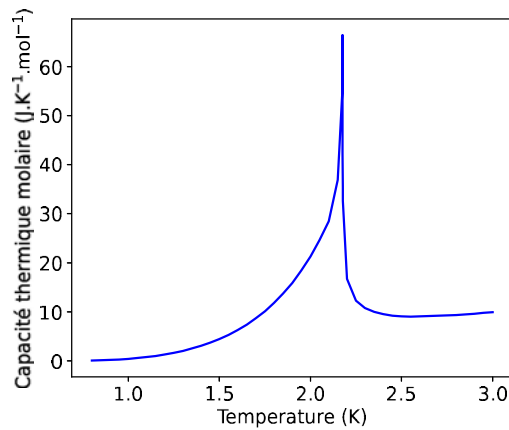


Figure 4: Capacité thermique molaire de l'hélium 4

14. En faisant appel à sa culture scientifique, le candidat indiquera de quelle propriété particulière de l'hélium 4 cette singularité provient. *Il répondra en deux ou trois lignes maximum.*
15. En considérant une quantité d'hélium  $N_0$  constante, exprimer l'énergie  $Q_{\text{He}}$  à extraire pour ce système entre  $T_0$  et  $T_{\text{min}}$ . On fera apparaître l'intégrale  $U_m = \int_{T_{\text{min}}}^{T_0} C_{\text{He}}(T)dT$ .

On cherche maintenant à évaluer numériquement l'intégrale  $U_m = \int_{T_{\text{min}}}^{T_0} C_{\text{He}}(T)dT$ . On dispose d'une table de valeurs de  $C_{\text{He}}(T)$  sous la forme d'un fichier texte portant le nom `C_He.csv`. La structure de ce fichier est représentée sur la figure 5 ci-dessous : il dispose de deux "colonnes", le séparateur de colonne étant la virgule ",".

```

temperature(K), Heat capacity(J/(K.mol))
0.8000000000000000,0.0897600000000000
0.8500000000000000,0.1361000000000000
0.9000000000000000,0.2030000000000000
      ⋮                ⋮
2.9500000000000000,9.7780000000000000
3,9.9440000000000000

```

Figure 5: Extrait du fichier des valeurs tabulées.

Pour calculer l'intégrale, on utilise le script python ci-dessous :

```

1 from math import *
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 import numpy as np
4 ##
5 Temperature, Capacite=np.loadtxt("C_He.csv", delimiter=',', skiprows=1, unpack=True)
6 N=np.size(Temperature)
7 ##
8 Integral1=0
9 Integral2=0
10
11 for i in range(N-1):
12     Integral1=Integral1+(Temperature[i+1]-Temperature[i])*Capacite[i]
13     Integral2= ...
14 print("\t Methode des rectangles : Um={0:.2f} J/mol".format(Integral1))
15 print("\t Methode des trapezes : Um={0:.2f} J/mol".format(Integral2))

```

## Résultat du script :

Methode des rectangles :  $U_m=19.57 \text{ J/mol}$   
Methode des trapezes :  $U_m=20.39 \text{ J/mol}$

16. Expliquer, à l'aide d'une représentation graphique, pourquoi la quantité `Integral1` est, *a priori*, une bonne approximation pour l'évaluation de  $U_m$ .
17. Pour obtenir une meilleure approximation de  $U_m$ , on utilise la méthode des trapèzes. On approxime la représentation graphique de  $C_{\text{He}}(T)$  par une fonction affine entre chaque point de coordonnées (`Temperature[i]`, `Capacite[i]`) et (`Temperature[i+1]`, `Capacite[i+1]`). Recopier et compléter la ligne 13 du script pour que la quantité `Integral2` représente l'aire sous cette approximation affine par morceaux.

Dans toute la suite de cette partie, on prendra pour  $U_m$  la valeur numérique :  $U_m = 20,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### ➤ Quantité d'hélium consommée pour la phase de refroidissement

Dans toute cette partie, on considère que l'enthalpie molaire de vaporisation de l'hélium, notée  $L_v$ , est constante sur toute la plage de température explorée. On note  $N(t)$  la quantité d'hélium liquide dans le pot à condensation à l'instant  $t$  et  $T(t)$  sa température. On choisit l'origine des temps au début du refroidissement de sorte que  $N(0) = N_0$  et  $T(0) = T_0$ .

On définit le taux de pompage instantané de l'hélium par  $D = -\frac{dN}{dt}$ . Ce taux de pompage n'a aucune raison d'être constant dans le temps.

18. À l'aide d'un bilan énergétique sur un système fermé qu'on définira soigneusement, établir une équation différentielle liant le taux de variation de température  $\frac{dT}{dt}$  et  $\frac{dN}{dt}$ . On négligera la contribution de la plaque de cuivre ainsi que celle du flux résiduel de l'interrupteur thermique  $S_2$ .
19. En utilisant les figures 3 et 4, évaluer numériquement le taux de pompage initial à  $t = 0$ , noté  $D_0$  (en  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ).
20. Dans le cadre des approximations effectuées, montrer que l'on peut exprimer  $N(t_f)$ , quantité d'hélium liquide en fin de refroidissement (à  $t = t_f$ ) en fonction de  $N_0$ ,  $L_v$  et de l'intégrale  $U_m = \int_{T_{\min}}^{T_0} C_{\text{He}}(T) dT$ .
21. Calculer numériquement  $N(t_f)$  et commenter.
22. Dans le modèle adopté jusqu'ici, quelle température minimale devrait-on atteindre ? Quel effet, négligé jusqu'à présent, limite le refroidissement à  $T_{\min} = 0,82 \text{ K}$  ?

### 1.5 Durée de fonctionnement sub-kelvin

Une fois la phase de refroidissement terminée, la température de l'hélium liquide devient stationnaire à  $T_{\min}$  pendant une longue durée.

23. En effectuant un nouveau bilan énergétique durant la phase où la température de l'hélium est stationnaire, évaluer numériquement le taux de pompage  $D_\infty$  lors de cette phase en s'appuyant notamment sur les données de la question 7.
24. En déduire la durée maximale  $\Delta t$  de fonctionnement à température  $T_{\min} = 0,82 \text{ K}$ .

## II Transport électrique micro-onde dans un supraconducteur

L'objectif de cette partie est de modéliser, de façon semi-classique, le comportement et les principales caractéristiques d'un supraconducteur soumis à un champ électrique micro-onde.

### II.1 Cas d'un conducteur ohmique – Modèle de Drude

On considère ici que le transport de charges électriques est assuré par des électrons libres de masse  $m_e$  et de charge  $-e$ . On suppose que ces électrons subissent des collisions sur les impuretés et les défauts du réseau cristallin. On modélise l'effet de ces collisions par une force visqueuse de la forme  $\vec{f} = -\frac{m_e}{\tau} \vec{v}$ , où  $\tau$  représente la durée moyenne séparant deux collisions.

Le gaz électronique, de densité uniforme  $n_0$ , est soumis à un champ électrique uniforme et stationnaire  $\vec{E}_0$  (on néglige les effets d'écrantage du champ par le gaz d'électrons).

25. Rappeler la loi d'Ohm locale en régime permanent, qui relie le vecteur densité de courant  $\vec{j}$ , le champ électrique  $\vec{E}_0$  et la conductivité statique  $\sigma_0$ .

26. En appliquant le principe fondamental de la dynamique à un électron, exprimer la conductivité  $\sigma_0$  en fonction de  $n_0$ ,  $e$ ,  $m_e$  et  $\tau$ .

On considère désormais que le champ électrique est sinusoïdal de la forme  $\vec{E}(t) = E_0 \cos(\omega t) \vec{e}_x$ .

27. En régime sinusoïdal établi, montrer que l'on peut définir une conductivité complexe  $\underline{\sigma}(\omega)$  que l'on exprimera en fonction de  $n_0$ ,  $e$ ,  $m_e$ ,  $\tau$  et  $\omega$ .  
Commenter la dépendance fréquentielle de  $\underline{\sigma}(\omega)$ .

28. Pour l'aluminium, on donne  $n_0 = 6,02 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$  et  $\tau = 2,5 \times 10^{-14} \text{ s}$ . Dans le cas de fréquences micro-ondes de quelques GHz, simplifier l'expression de  $\underline{\sigma}(\omega)$  et faire l'application numérique. Commenter.

### II.2 Cas d'un supraconducteur – Modèle à deux fluides

Le phénomène de supraconductivité fut découvert en 1911 par H. KAMERLINGH ONNES qui étudiait les propriétés physiques de matériaux en les refroidissant à très basse température. Pour certains matériaux, il remarqua l'absence de résistance en courant continu en dessous d'une certaine température, appelée température critique  $T_c$ .

#### ➤ Préliminaire : supraconducteur comme un conducteur parfait

Une description "naïve" consiste à utiliser le modèle de Drude pour des porteurs de charges ne subissant aucune force dissipative. On considère donc que tous les électrons du supraconducteur, de densité  $n_0$ , de masse effective  $m_e$  et de charge  $-e$ , se déplacent sans aucune force visqueuse.

29. En considérant un supraconducteur soumis à un champ électrique sinusoïdal  $\vec{E}(t) = E_0 \cos(\omega t) \vec{e}_x$  et en reprenant la démarche de la section II.1, montrer que la conductivité complexe  $\underline{\sigma}(\omega)$  est imaginaire pure et donner son expression.  
Quel résultat obtient-on en régime continu ?

#### ➤ Modèle à deux fluides

Le modèle à deux fluides a été proposé par C. J. GORTER et H. B. G. CASIMIR en 1934. Ils suggèrent une approche de la supraconductivité en traitant de manière distincte les électrons dans l'état supraconducteur et ceux dans l'état normal. L'intérêt de ce modèle est qu'il permet d'avoir une relation entre les densités de porteurs et la température dans le matériau.

Si on note  $n_s$  la densité d'électrons supraconducteurs et  $n_n$  celle d'électrons normaux, la densité totale de porteurs  $n_0$  vérifie la relation  $n_0 = n_s + n_n$ . En dessous de la température critique  $T_c$ , la densité d'électrons supraconducteurs  $n_s$  est reliée à la température du matériau supraconducteur par la relation empirique :

$$\frac{n_s}{n_0} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4$$

Les électrons supraconducteurs, de densité  $n_s$ , se déplacent sans perte dans le matériau et sont à l'origine d'une densité de courant  $\vec{j}_s$ . Les électrons normaux, de densité  $n_n$ , peuvent être décrits par le modèle de Drude en prenant en compte un temps moyen  $\tau$  entre deux collisions successives. Leur déplacement produit un vecteur densité de courant  $\vec{j}_n$ .

30. Représenter graphiquement l'allure de  $n_s$  et de  $n_n$  en fonction de la température  $T$ , aussi bien pour  $T < T_c$  que pour  $T > T_c$ .
31. En reprenant la démarche de la section (II.1) et dans la limite où  $\omega\tau \ll 1$ , montrer que la conductivité complexe du supraconducteur peut s'écrire sous la forme  $\underline{\sigma}(\omega) = \sigma_1 - i\sigma_2$ . On donnera les expressions de  $\sigma_1 = \Re[\underline{\sigma}(\omega)]$  et de  $\sigma_2 = -\Im[\underline{\sigma}(\omega)]$  en fonction des paramètres caractéristiques du modèle. En déduire que chaque fluide contribue séparément, soit à la partie réelle, soit à la partie imaginaire de  $\underline{\sigma}(\omega)$ .

### II.3 Caractéristiques d'un film mince supraconducteur

On étudie dans cette section un film mince supraconducteur dans le cadre de l'approximation des régimes quasi-stationnaires (ARQS) et en régime sinusoïdal forcé à une fréquence de  $\nu = 1$  GHz.

La figure 6 représente un film mince supraconducteur d'épaisseur  $d = 100$  nm, de largeur  $w = 5,0$   $\mu$ m et de longueur  $\ell$ . On s'intéresse au cas où le film est soumis à une tension  $U(t)$ , représentée sur la figure 6 :

$$U(t) = V(x = 0) - V(x = \ell) = U_0 \cos(\omega t)$$

On suppose que la densité de courant  $\vec{j}(t) = j(t)\vec{e}_x$  est uniforme. On cherche à caractériser l'impédance complexe  $\underline{Z}(\omega)$  de cet élément.

Dans le domaine des micro-ondes, on admet que la conductivité complexe du supraconducteur utilisé est donnée par :

$$\underline{\sigma}(\omega) = \frac{n_n e^2 \tau}{m_e} - i \frac{n_s e^2}{m_e \omega}$$

32. En s'appuyant sur la loi d'Ohm locale sous forme complexe, démontrer la forme intégrale de la loi d'Ohm généralisée  $\underline{U} = \underline{Z}(\omega) \underline{I}$  et donner l'expression de l'impédance complexe  $\underline{Z}(\omega)$  en fonction de  $\ell$ ,  $d$ ,  $w$  et  $\underline{\sigma}(\omega)$ .
33. Dans le cas où  $T > T_c$ , montrer que  $\underline{Z}(\omega) = \rho_n \ell$ , où  $\rho_n$  est une résistance linéique que l'on exprimera en fonction de  $m_e$ ,  $n_0$ ,  $e$ ,  $\tau$ ,  $w$  et  $d$ .

Dans le cas des micro-ondes et pour  $T \ll T_c$ , on peut montrer que l'on peut écrire  $\underline{Z}(\omega)$  sous la forme :

$$\underline{Z}(\omega) \simeq \rho \ell + i \frac{\ell}{dw} \frac{m_e}{n_s e^2} \omega$$

où  $\rho = \frac{1}{wd} \times \frac{m_e n_n \omega^2 \tau}{n_s^2 e^2}$  est une résistance linéique.

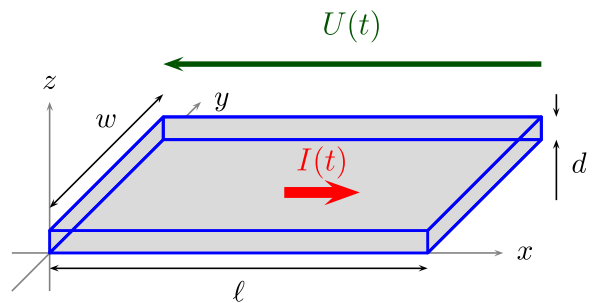


Figure 6: Film mince du supraconducteur. Le courant  $I(t)$  est orienté selon  $\vec{e}_x$ .

34. Exprimer le rapport  $\varepsilon = \frac{\rho}{\rho_n}$  en fonction de  $\omega\tau$  et à l'ordre le plus bas en  $\frac{T}{T_c}$ .
35. *Applications numériques* : On donne  $n_0 = 6,02 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ,  $\tau = 2,5 \times 10^{-14} \text{ s}$ . Calculer numériquement la valeur de  $\rho_n$ . La comparer à celle de  $\rho$  pour  $T = T_c/10$ .
36. Montrer que le film supraconducteur possède aussi des propriétés inductives caractérisées par une inductance linéique  $\Lambda_K$  que l'on exprimera.
37. Exprimer le rapport  $\eta = \frac{\rho}{\Lambda_K \omega}$ . Que peut-on en dire dans le cas où  $T \ll T_c$  ?

On note  $\vec{v}_s(t) = v_s(t) \vec{e}_x$  la vitesse d'ensemble des électrons supraconducteurs de densité  $n_s$ , et  $I_s(t)$  la contribution de ces électrons au courant total  $I$ .

38. Exprimer l'énergie cinétique  $\mathcal{E}_K(t)$  des électrons supraconducteurs du film supraconducteur en fonction de  $v_s$ ,  $m_e$ ,  $n_s$  et des caractéristiques géométriques du film. En y remplaçant  $v_s$  par son expression en fonction de  $I_s$ , exprimer simplement  $\mathcal{E}_K$  notamment en fonction de  $\Lambda_K$  et justifier l'appellation "inductance cinétique" pour  $\Lambda_K$ .

### III Réalisation d'un résonateur

#### III.1 Équation de dispersion d'une ligne de transmission supraconductrice

On considère une ligne de transmission réalisée dans un film mince supraconducteur. La fréquence de travail  $\nu = 1 \text{ GHz}$  ne permettant pas de traiter le problème dans le cadre de l'ARQS, on adopte le modèle des télégraphistes schématisé sur la figure 7(a). Les caractéristiques électriques de la ligne, obtenues dans la partie précédente, sont représentées sur la figure 7 (b) et rappelées ci-dessous.

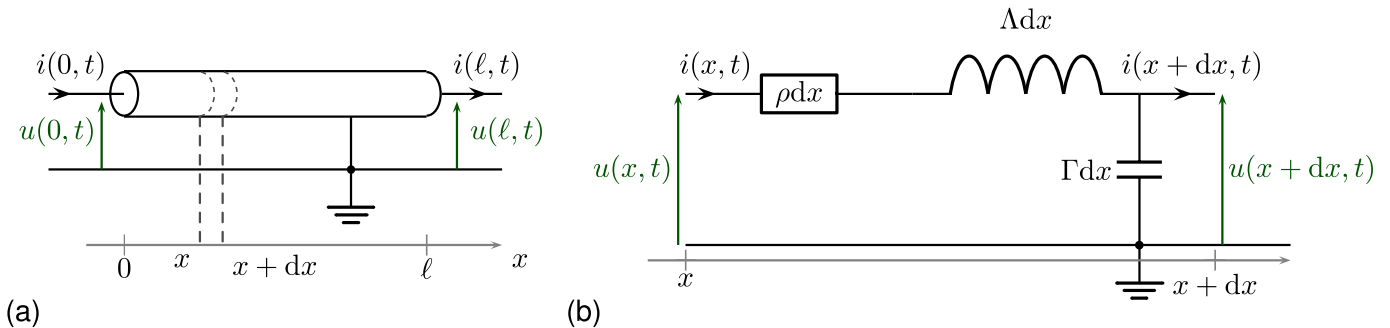


Figure 7: (a) Représentation schématique d'une ligne de transmission dans le modèle des télégraphistes située entre les abscisses  $x = 0$  et  $x = \ell$ . (b) Détail de la cellule élémentaire située entre les abscisses  $x$  et  $x + dx$ .

La capacité linéique  $\Gamma$  ne dépend que de la géométrie du film supraconducteur. L'inductance linéique  $\Lambda$  est la somme d'une inductance linéique électromagnétique  $\Lambda_{em}$ , qui ne dépend que de la géométrie du film, et d'une inductance linéique cinétique  $\Lambda_K$  qui dépend fortement de la densité de porteurs supraconducteurs  $n_s$ .

Dans un premier temps, on considère une ligne **sans perte** pour laquelle la résistance  $\rho dx = 0$ .

39. Montrer que la tension  $u(x,t)$  obéit à l'équation de d'Alembert avec une célérité  $c$  que l'on exprimera en fonction de  $\Lambda$  et  $\Gamma$
40. On considère une solution de la forme  $\underline{u}(x,t) = \underline{u}^+(x,t) + \underline{u}^-(x,t) = u_0^+ e^{i(\omega t - kx)} + u_0^- e^{i(\omega t + kx)}$ . Montrer que l'on peut écrire l'onde de courant associée sous la forme  $\underline{i}(x,t) = \frac{1}{Z_0} (\underline{u}^+(x,t) - \underline{u}^-(x,t))$ , où  $Z_0$  est une impédance caractéristique de la ligne qu'on exprimera en fonction de  $\Lambda$  et  $\Gamma$ .

On s'intéresse maintenant aux effets de la résistance linéique  $\rho$ . Même si  $\rho$  dépend en toute rigueur de nombreux paramètres (fréquence, température, etc.), on la suppose malgré tout constante et de l'ordre de  $\rho \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}^{-1}$  pour un film supraconducteur. Cette simplification n'affecte en rien les résultats qui suivent. Dans le cadre de ces hypothèses, on montre que la tension  $u(x, t)$  obéit à l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \frac{\rho}{Z_0 c} \frac{\partial u}{\partial t} \quad (1)$$

41. On cherche une solution sous la forme  $\underline{u}(x, t) = u_0 e^{i(\omega t - kx)}$ , où  $k$  peut prendre des valeurs complexes. Déterminer la relation de dispersion que l'on écrira sous la forme  $k^2(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \left( 1 - iA(\omega) \right)$  et où on exprimera  $A(\omega)$  en fonction des paramètres apparaissant dans l'équation (1).
42. Sachant que  $c = 2,0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $Z_0 = 50 \Omega$ , calculer numériquement la valeur de  $A(\omega)$ . En déduire que l'on peut simplifier l'expression de  $k$  sous la forme  $k(\omega) = k_0 - i\kappa$ , où  $k_0 = \frac{\omega}{c}$  et où  $\kappa$  s'exprime simplement en fonction de  $\rho$  et  $Z_0$ .
43. En se plaçant dans le cadre de l'approximation de la question précédente, la ligne présente-t-elle de la dispersion ? Calculer numériquement la quantité  $1/\kappa$ , en donner une interprétation physique et commenter.

Dans toute la suite du problème, on admettra qu'on peut négliger l'effet de  $\rho$  sur l'impédance caractéristique de la ligne. On ne prend donc pas en compte la résistance linéique résiduelle  $\rho$  dans l'impédance caractéristique de la ligne, qui est donc égale à  $Z_0 = 50 \Omega$ , mais uniquement dans la relation de dispersion.

### III.2 Impédance d'un résonateur quart d'onde

Dans cette section, on considère une ligne de transmission supraconductrice d'impédance caractéristique  $Z_0$ , de longueur  $\ell$  et terminée par un court-circuit.

La relation de dispersion de cette ligne prend la forme :  $k = \frac{\omega}{c} - i\kappa$ , où  $c$  est la célérité d'un signal se propageant le long de cette ligne. L'utilisation de matériaux supraconducteurs permet d'avoir une atténuation très faible, soit  $\kappa \ell \ll 1$ .

On choisit la longueur  $\ell$  de cette ligne de telle sorte que  $\ell = \frac{\lambda_0}{4} = \frac{\pi c}{2\omega_0}$ , où  $\omega_0$  est la pulsation au voisinage de laquelle on travaille. Ce dispositif, représenté sur la figure 8(a), est ainsi qualifié de *résonateur quart-d'onde*.

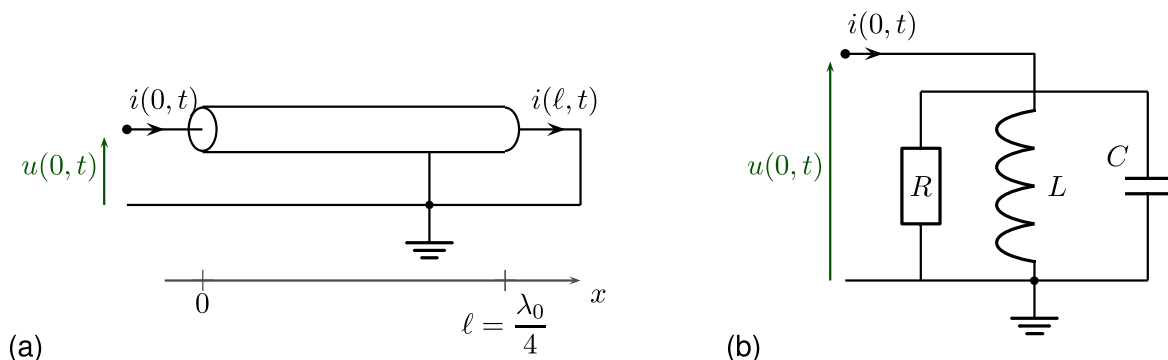


Figure 8: (a) Schéma du résonateur quart d'onde. (b) Schéma électrique équivalent.

On cherche l'impédance d'entrée  $Z_{\lambda/4}$  de cette ligne, définie par la relation  $Z_{\lambda/4} = \frac{u(0, t)}{i(0, t)}$ . On cherche aussi le circuit  $RLC$  parallèle équivalent, représenté sur la figure 8(b).

44. Exprimer l'impédance  $Z_{RLC}(\omega)$  du circuit  $RLC$  parallèle de la figure 8(b) sous la forme

$$Z_{RLC}(\omega) = \frac{R}{1 + iQ \left( \frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right)}$$

On exprimera la pulsation propre  $\omega_0$  et le facteur de qualité  $Q$  en fonction de  $L$ ,  $C$  et  $R$ .

Les pulsations  $\omega$  utilisées sont voisines de la pulsation propre  $\omega_0$ , de sorte que l'on pose  $\omega = \omega_0 + \delta\omega$ , avec  $|\delta\omega| \ll \omega_0$ . Dans ce cas, on montre que l'impédance  $Z_{RLC}(\omega)$  prend la forme approchée suivante :

$$Z_{RLC}(\omega) \simeq \frac{R}{1 + 2iQ \frac{\delta\omega}{\omega_0}}$$

Pour déterminer l'expression de l'impédance d'entrée  $Z_{\lambda/4}$ , on considère une onde de tension de la forme :

$$\underline{u}(x, t) = A e^{i(\omega t - kx)} + B e^{i(\omega t + kx)}$$

En imposant en entrée une tension sinusoïdale  $\underline{u}(0, t) = u_0 e^{i\omega t}$  et en cherchant le courant  $\underline{i}(0, t)$  associé et satisfaisant aux conditions aux limites, on montre que :

$$Z_{\lambda/4}(\omega) = Z_0 \frac{1 - e^{-2ik\ell}}{1 + e^{-2ik\ell}}$$

45. En utilisant le fait que  $|\delta\omega| \ll \omega_0$  et que la ligne possède une très faible atténuation  $\kappa\ell \ll 1$ , déterminer une expression approchée de  $Z_{\lambda/4}(\omega)$  sous la forme :

$$Z_{\lambda/4}(\omega) \simeq \frac{R_{\text{eq}}}{1 + i \frac{\delta\omega}{\kappa c}}$$

où  $R_{\text{eq}}$  est une résistance qu'on exprimera en fonction de  $Z_0$ ,  $\omega_0$ ,  $\kappa$  et  $c$ .

46. En déduire l'expression de  $R$  en fonction de  $\kappa$ ,  $\ell$  et  $Z_0$ . Quelle est la valeur de  $R$  pour une ligne sans atténuation ? Commenter brièvement.

### III.3 Transmission de la ligne de mesure

Le résonateur quart-d'onde étudié précédemment est couplé capacitivement à une ligne de transmission. L'onde de tension injectée au niveau du port #1 de la ligne de transmission possède une amplitude complexe  $s_0$ . Elle est susceptible de sortir par le port #2 de la ligne avec une amplitude  $\tau s_0$  ou de se coupler à l'entrée #e du résonateur quart-d'onde avec une amplitude  $\tau_c s_0$  (voir figure 9).

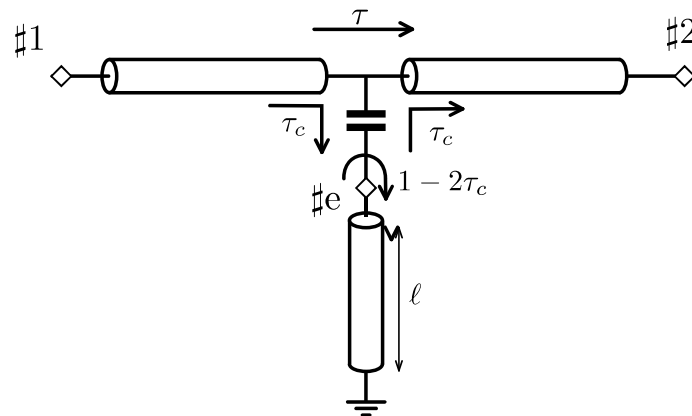


Figure 9: Ligne de mesure couplée capacitivement à un résonateur quart d'onde de longueur  $\ell$  décrit dans la section (III.2).

47. Qu'arrive-t-il à l'onde de tension arrivant à l'extrémité court-circuitée du résonateur quart-d'onde ?
48. On injecte une onde de tension d'amplitude complexe  $s_e$  à l'entrée  $\#e$  du résonateur. Exprimer l'amplitude complexe de l'onde de tension en sortie  $\#e$  du résonateur quart-d'onde après un aller-retour dans le résonateur, en fonction de l'amplitude  $s_e$ , de la pulsation  $\omega$  du signal, de sa célérité  $c$  et de la longueur  $\ell$  du résonateur.

L'onde de tension issue du résonateur quart-d'onde est réfléchiée par la ligne de transmission avec une amplitude  $1 - 2\tau_c$  (voir figure 9).

49. En considérant que l'onde en sortie de la ligne  $\#2$  est la superposition d'une onde directe et d'une infinité d'ondes ayant effectué de multiples allers-retours dans le résonateur, montrer que le coefficient de transmission  $\underline{t}_{12}(\omega)$  de la ligne de mesure s'écrit sous la forme :

$$\underline{t}_{12}(\omega) = \tau - \frac{A}{B + e^{2i\omega\ell/c}},$$

où  $A$  et  $B$  sont des coefficients que l'on exprimera en fonction de  $\tau_c$ .

On suppose que les pertes ohmiques du circuit RLC équivalent au résonateur quart-d'onde sont faibles ( $R \ll Z_c = \sqrt{\frac{L}{C}}$ ) et que celui-ci est faiblement couplé à la ligne de transmission ( $|\tau_c| \ll 1$ ), on peut montrer que le coefficient de transmission peut s'écrire sous une forme nominale approchée en fonction de  $x = \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}$ , écart relatif à la pulsation de résonance  $\omega_0$  :

$$\underline{t}_{12}(x) \simeq 1 - \frac{Q_t/Q_c}{1 + 2iQ_t x}$$

où  $Q_t = \frac{Q_i Q_c}{Q_i + Q_c}$  est le facteur de qualité total qui s'exprime en fonction du facteur de qualité intrinsèque  $Q_i \propto \frac{Z_c}{R}$  et du facteur de qualité de couplage  $Q_c \propto \frac{1}{|\tau_c|}$ .

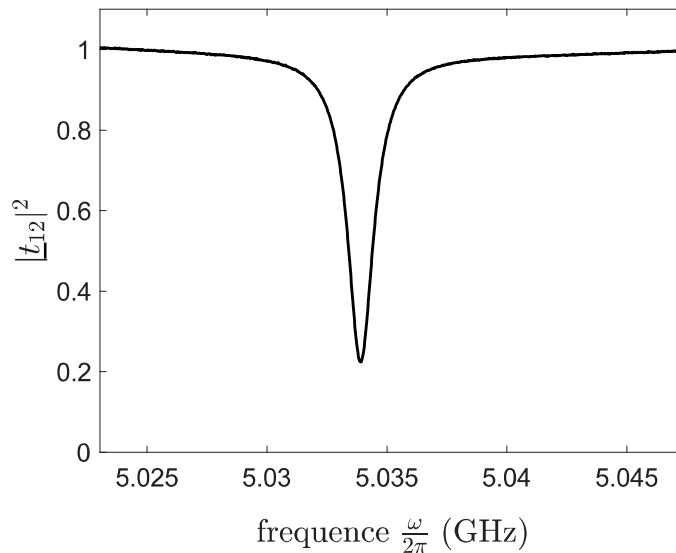


Figure 10: Réponse en fréquence d'un résonateur quart-d'onde en NbTiN mesuré à  $T = 0,85$  K.

50. Au vu de l'expression approchée de la transmission, donner l'expression du minimum  $T_{\min}$  de  $|\underline{t}_{12}(\omega)|^2$  en fonction de  $Q_i$  et  $Q_c$ .  
On appelle largeur à mi-hauteur  $\Delta\omega$  la largeur de l'intervalle contenant les pulsations  $\omega$  telles que  $|\underline{t}_{12}|^2 < (1 + T_{\min})/2$ . Exprimer la largeur à mi-hauteur  $\Delta\omega$  en fonction de  $Q_i$  et  $Q_c$ . On pourra dans un premier temps calculer  $|\underline{t}_{12}|^2$  pour  $x = \frac{1}{2Q_t}$ .



51. Reproduire l'allure de  $|\underline{t}_{12}(\omega)|^2$  sur votre copie et y faire apparaître  $T_{\min}$  et  $\Delta\omega$ .
52. À l'aide de la valeur de la transmission à la résonance, déduire de la mesure représentée figure 10, les facteurs de qualités  $Q_i$  et  $Q_c$  du KID en NbTiN mesuré à  $T = 0,85$  K.

## IV Détection des photons par le détecteur KID

La détection des photons est réalisée par la mesure des parties réelle et imaginaire de la transmission complexe  $\underline{t}_{12}(\omega)$ . On utilise pour cela une détection homodyne représentée sur la figure 11 ci-dessous.

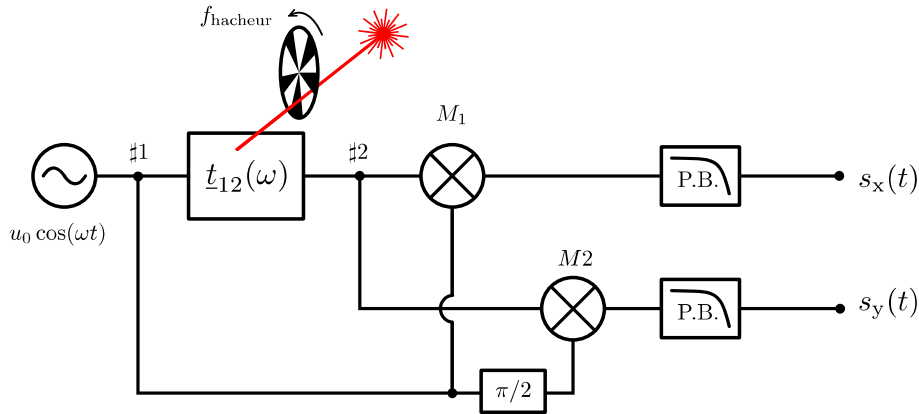


Figure 11: Schéma électronique de la détection homodyne. En plus de la ligne de mesure, elle est composée d'un oscillateur local délivrant une tension sinusoïdale  $u_0 \cos(\omega t)$ , de deux multiplieurs  $M_1$  et  $M_2$ , de deux filtres passe-bas (P.B.) de fréquence de coupure  $\omega_c/2\pi = 10$  kHz et d'un déphaseur de  $\pi/2$ .

La ligne de mesure est excitée par une tension sinusoïdale  $u_0 \cos(\omega t)$  délivrée par un oscillateur local connecté au port #1. Le signal de sortie de la ligne au port #2 est connecté à deux multiplieurs qu'on considérera comme idéaux, c'est-à-dire que la tension de sortie  $s(t)$  de l'un ou l'autre est le produit de ses deux tensions d'entrée  $e_1$  et  $e_2$  (à un facteur multiplicatif  $K$  près), soit  $s(t) = K e_1(t) e_2(t)$ . Les filtres passe-bas utilisés (P.B.) ont une fréquence de coupure  $\omega_c$  très inférieure à celle de l'oscillateur local utilisé ( $\omega_c \ll \omega$ ). On négligera tout phénomène de propagation en dehors de la ligne de mesure.

### IV.1 Mesure de la transmission micro-onde du résonateur

53. Les filtres passe-bas sont supposés du premier ordre et de gain unitaire. Exprimer leur fonction de transfert  $\underline{H}(\omega)$  en fonction de  $\omega$  et  $\omega_c$ .
54. En se plaçant dans la limite  $\omega_c \ll \omega$ , exprimer  $s_x(t)$  et  $s_y(t)$  en fonction de  $K$ ,  $u_0$  et des parties réelle et imaginaire de la transmission  $\underline{t}_{12}(\omega)$ .

## IV.2 Effet de la lumière sur le facteur de transmission micro-onde

Lorsque de la lumière arrive sur la ligne de mesure du KID, elle a pour effet principal de modifier la fréquence de résonance, ce qui modifie le coefficient de transmission  $\underline{t}_{12}(\omega)$ . Afin de visualiser cet effet, on utilise un diagramme de Nyquist représentant la partie imaginaire de  $\underline{t}_{12}(\omega)$  en fonction de sa partie réelle.

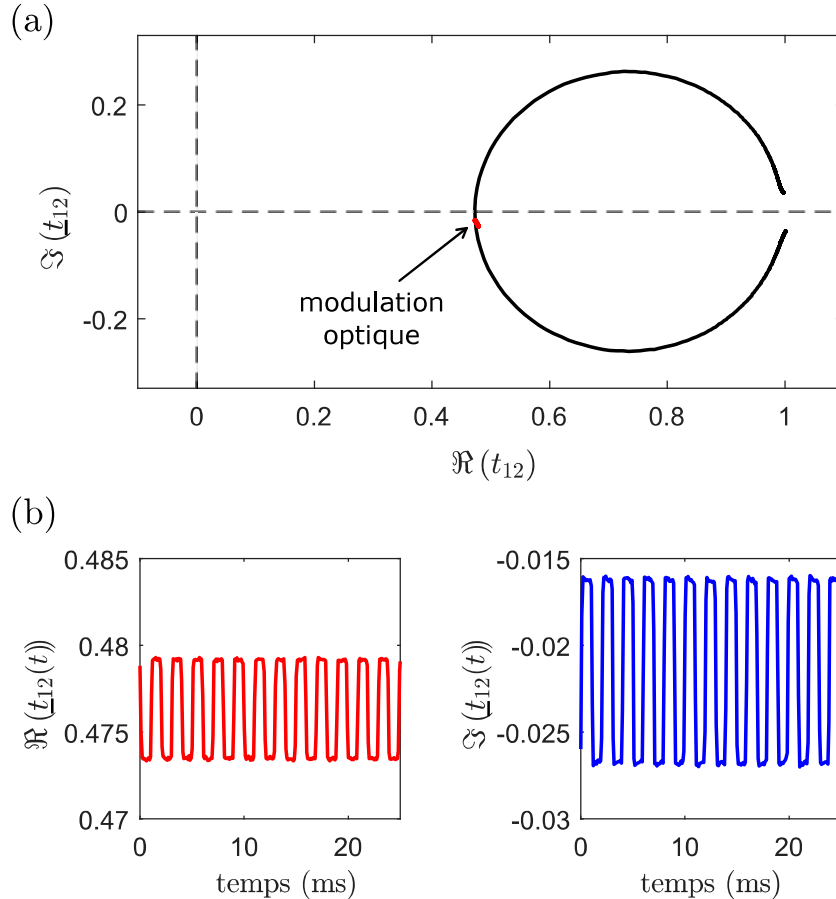


Figure 12: (a) Diagramme de Nyquist de la résonance du résonateur quart-d'onde lorsqu'il est dans l'obscurité. (b) Traces temporelles des parties réelle et imaginaire de la transmission  $\underline{t}_{12}(\omega)$  mesurée pour une excitation du KID à  $\omega/2\pi = 5,034$  GHz.

Afin de tester la sensibilité du KID, il est éclairé à l'aide d'un laser de longueur d'onde 785 nm et de puissance lumineuse  $1 \mu\text{W}$ . L'intensité du laser est modulée à l'aide d'un hacheur optique.

55. Le diagramme de Nyquist du KID autour de sa fréquence de résonance à basse température est représenté sur la figure 12(a). Comment visualise-t-on expérimentalement le diagramme de Nyquist du résonateur quart-d'onde? Reproduire schématiquement ce diagramme et indiquer le point correspondant à la résonance ainsi que le sens de parcours dans le sens des fréquences croissantes.
56. La modulation de l'intensité laser est directement visible sur les traces temporelles représentées sur la figure 12(b). Quelle est la fréquence du hacheur optique ? Tracer schématiquement sur le diagramme de Nyquist la trace temporelle correspondant à la modulation de lumière. On prendra soin d'indiquer les points correspondant au KID éclairé et non-éclairé. Dédire de ce qui précède le signe du décalage en fréquence de la résonance lorsque le KID est éclairé. Commenter.

**Fin de la partie à dominante physique**



## Partie à dominante chimie

### AUTOUR DU ZINC

Le zinc est présent partout dans notre quotidien. On le retrouve dans les carrosseries de voiture, les toitures, des produits cosmétiques et alimentaires. Cet élément est d'ailleurs amené à jouer un rôle essentiel dans la transition énergétique, notamment comme revêtement de protection contre la corrosion dans les installations des éoliennes en mer ou dans la fixation de panneaux solaires. Cependant, malgré sa très bonne résistance à la corrosion (après une courte étape transitoire), face aux différents polluants atmosphériques et à l'augmentation des précipitations et des températures, une certaine quantité de zinc est relâchée dans l'environnement immédiat des structures galvanisées. Une proposition pour remédier à ce problème écologique est d'utiliser des plantes capables de dépolluer les sols à grande échelle grâce au processus de phytoextraction puis de recycler les cations  $Zn^{2+}$  comme catalyseurs. C'est le concept d'écocatalyse développé en particulier par une équipe de recherche française (« Phytotechnologies remédiatrices et chimie verte : une symbiose d'avenir », *L'Actualité Chimique*, janvier 2017, n°414, p.1 - 12).

Ce problème, constitué de trois parties indépendantes, se propose d'étudier différents aspects de la chimie du zinc. Chaque réponse doit être correctement rédigée et justifiée par des arguments précis, concis en utilisant un vocabulaire scientifique et rigoureux.

Un document-réponse (en dernière page) est à rendre avec la copie, même vierge.

#### Données à 298 K :

Masse volumique du zinc solide :  $\rho = 7,13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Masses molaires

$$M_H = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; M_C = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_O = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; M_{Zn} = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Rayons ioniques

$$R_{Zn^{2+}} = 72 \text{ pm}; R_{O^{2-}} = 140 \text{ pm}$$

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

Charge élémentaire :  $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante de Faraday :  $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Grandeurs thermodynamiques

Potentiels redox standards à pH = 0 :

$$E^\circ(O_2(g)/H_2O(aq)) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ(H_2O(aq)/H_2(g)) = 0 \text{ V}$$

$$E^\circ(Zn^{2+}(aq)/Zn(s)) = -0,76 \text{ V}$$

Constantes d'acidité

EDTA (noté  $H_4Y$ ) :  $K_1 = 10^{-2,0}$  ;  $K_2 = 10^{-2,7}$  ;

$K_3 = 10^{-6,2}$  ;  $K_4 = 10^{-10,3}$

Acide éthanoïque ( $CH_3COOH$ ) :  $K_a = 10^{-4,8}$

Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14,0}$

Constante de formation globale de complexes

$Zn^{2+}(aq) + 4 OH^-(aq) = [Zn(OH)_4]^{2-}(aq)$  :  $\beta_1 = 10^{15,4}$

$Zn^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) = [ZnY]^{2-}(aq)$  :  $\beta_2 = 10^{16,7}$

Produit de solubilité de l'hydroxyde de zinc

$Zn(OH)_2(s)$  :  $K_s = 10^{-15,7}$

Entropies standard et enthalpies standard de formation

Composé	Zn(g)	C(s)	ZnO(s)	CO(g)
$S^\circ(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	148,5	5,7	43,6	197,6
$\Delta_f H^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	121,4	/	-348,3	-110,5

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pression standard :  $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

### Document 1 : Courbes courant-potentiel

À partir des valeurs expérimentales des surpotentiels cathodiques, la figure 1 représente les courbes courant-potentiel du couple  $H^+/H_2$  simulées sur électrodes de fer (courbe Fe) et de zinc (courbe Zn). Les courbes courant-potentiel du couple  $Zn^{2+}/Zn$  sont ajoutées en admettant que la réduction de l'ion  $Zn^{2+}$  en Zn est ainsi modélisée sur un support cathodique en fer ou en zinc.

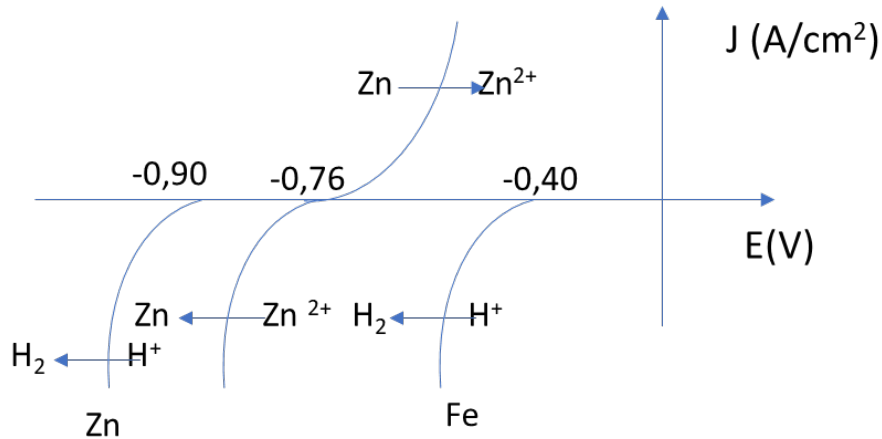


Figure 1 : Densité surfacique de courant  $J$  pour  $H^+/H_2$  et  $Zn^{2+}/Zn$  en fonction du potentiel d'électrode  $E$  par rapport à l'électrode standard à hydrogène à  $pH = 0$  et pression en dihydrogène de 1 bar.

### Document 2 : Évaluation des incertitudes-type de type A

La méthode consiste à répéter un certain nombre  $N$  de fois une mesure pour obtenir une liste de valeurs. Si on note  $x$  la mesure, à partir de différentes mesures  $x_i$ , on identifie son incertitude-type  $u(x)$  à l'écart-type expérimental des valeurs obtenues dont on rappelle l'expression mathématique ci-dessous. La grandeur  $\bar{x}$  désigne la valeur moyenne des  $x_i$  dont on donne également l'expression :

$$u(x) = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_i^N (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{et} \quad \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_i^N x_i$$

Dans le cas où les  $N$  mesures sont réalisées dans des conditions de répétabilité, une estimation précise de la mesure  $x$  est obtenue par le calcul de sa valeur moyenne et son incertitude-type sur cette valeur est donnée par l'équation :

$$u(\bar{x}) = \frac{u(x)}{\sqrt{N}}$$

### Document 3 : Structures cristallines de ZnO solide

L'oxyde de zinc est un composé blanc utilisé dans de nombreux produits cosmétiques ou médicaux en raison de ses propriétés antibactériennes et déodorantes. Dans les conditions usuelles, la structure cristalline stable est la structure hexagonale de la wurtzite dont la maille élémentaire est donnée à la figure 2.

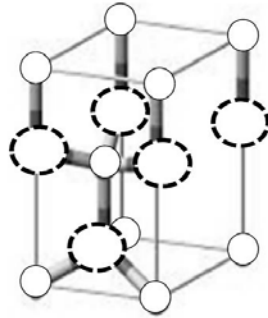


Figure 2 : Maille élémentaire de la structure cristalline hexagonale wurtzite, les cercles de petite taille correspondent aux cations Zn<sup>2+</sup> et de grande taille avec un contour en pointillé aux anions O<sup>2-</sup>.

Sous des pressions élevées, la structure cubique Rocksalt apparaît, structure identique à celle de NaCl, dans laquelle les atomes d'oxygène occupent les sommets du cube et le milieu de chaque face (cubique à faces centrées) et les atomes de zinc occupent les sites octaédriques. Le diagramme de phase pression-température associé à la transition entre les deux structures est donné en figure 3. Pour différents couples température-pression symbolisés par des cercles sur le diagramme, des études par diffraction des rayons X ont permis de déterminer les quantités relatives de chaque structure, indiquées par la partie blanche pour la phase wurtzite et la partie noire pour la structure Rocksalt. Une frontière, schématisée par une droite en pointillés, séparant les deux phases notées (1) et (2) sur le diagramme a été tracée de manière approximative.

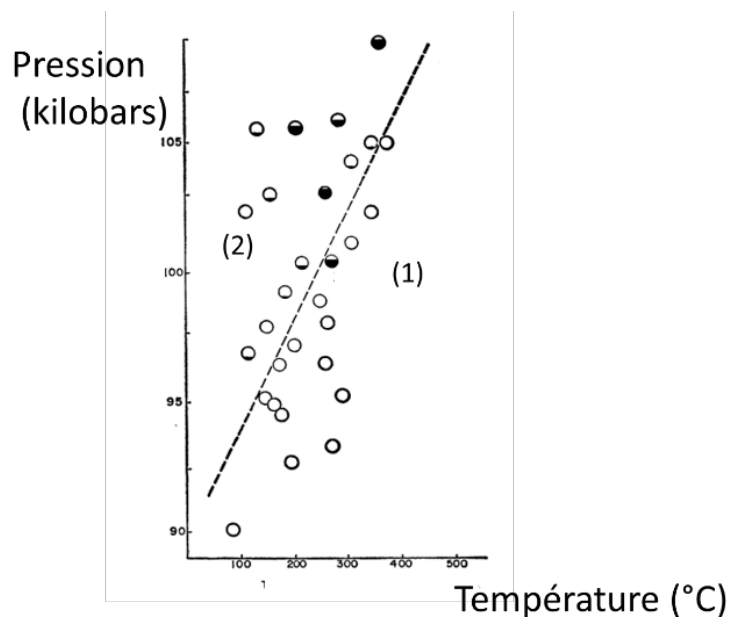


Figure 3 : Diagramme de phase pression-température de ZnO<sub>(s)</sub> d'après C.H. Bates et al. Sciences 137, 993, 1962. Pour chaque pression et température associée à un cercle, la proportion de structure wurtzite est indiquée en blanc et de structure Rocksalt en noir.

## A- Utilisation du zinc métallique

Le zinc est un bon réducteur utilisé comme revêtement de protection. Par exemple, des plaques d'acier peuvent être recouvertes par électrodépôt d'une fine couche de zinc. Ce procédé, appelé électrozingage, consiste à électrolyser, en milieu acide, une solution concentrée de sulfate de zinc ( $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ). La plaque à zinguer joue le rôle de cathode, l'anode étant en zinc pur. Pour comprendre le principe de cette électrolyse, les courbes courant-potential des couples  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  et  $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ , en milieu aqueux, sur différentes électrodes sont données dans le document 1, les ions sulfates étant considérés électro-inactifs.

1- Représenter un montage légendé permettant l'établissement de ces courbes courant-potential, en indiquant le rôle de chaque électrode.

2- Écrire, en vous appuyant sur les courbes courant-potential, la demi-équation de la réaction électrochimique ayant lieu à la cathode, la plaque à zinguer étant initialement modélisée par une électrode de fer.

En pratique en imposant une tension suffisamment élevée, il y a également réduction des ions  $\text{Zn}^{2+}$  à la cathode et dépôt d'une première couche de zinc. Une fois cette couche formée sur la pièce à zinguer, cette dernière est modélisée par une deuxième électrode en zinc.

3- Écrire alors la demi-équation de la réaction électrochimique ayant lieu à la cathode. Que se passe-t-il si la tension d'électrolyse est trop élevée ?

4- Compléter le schéma de la figure 1 du **document-réponse à rendre avec la copie** en indiquant :

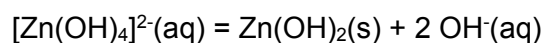
- les demi-équations des réactions électrochimiques aux électrodes en se limitant aux principales ;
- le sens de déplacement des électrons ;
- le sens conventionnel du courant électrique ;
- les bornes + et - du générateur.

5- Décrire la variation de la concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$  au cours de l'électrolyse, une fois cette première couche de zinc déposée. Justifier également l'appellation d'électrolyse à « anode soluble » pour cette électrolyse.

La plaque d'acier a une aire (au total de toutes ses faces immergées) de  $10 \text{ m}^2$ . On veut déposer dessus une couche de zinc de  $0,10 \text{ mm}$  d'épaisseur.

6- Calculer la masse de zinc à déposer et en déduire la durée de l'électrolyse, l'intensité du courant étant maintenue constante et égale à  $1,0 \text{ kA}$ .

Plusieurs piles commerciales sont également à base de zinc. C'est le cas notamment de la pile « zinc-air », pile bouton bon marché très utilisée, en particulier pour les prothèses auditives. La réaction globale de cette pile correspond à l'oxydation du zinc par le dioxygène de l'air. L'électrolyte de la pile est une solution gélifiée d'hydroxyde de potassium. Dans ce milieu, l'oxydation du zinc conduit aux ions zincates  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ . Il y a ensuite une précipitation lente d'hydroxyde de zinc dans l'électrolyte selon la réaction d'équation :



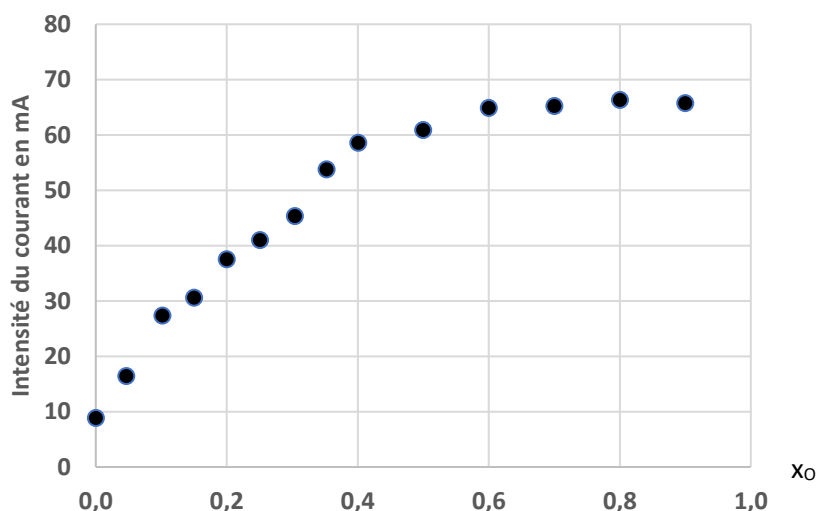
7- Écrire les équations des réactions électrochimiques ayant lieu à la cathode et à l'anode de la pile. Précisez le rôle de l'électrolyte.

8- Calculer le potentiel standard du couple  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$  à  $298 \text{ K}$ .

9- Exprimer la constante d'équilibre associée à la réaction de précipitation dans l'électrolyte en fonction de la constante de formation de l'ion zincate et du produit de solubilité de l'hydroxyde de zinc. En déduire la concentration en ions  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  à la saturation à 298 K et  $pH = 14$ .

10- Calculer la valeur de la tension à vide de la pile zinc-air dans les conditions expérimentales de la question 9 en prenant une pression partielle en dioxygène de 0,20 bar, et la comparer à sa tension de fonctionnement qui vaut 1,5 V pour une intensité de fonctionnement égale à 0,80 mA.

Cette pile peut également servir de capteur à oxygène comme celui décrit dans l'article : « A convenient measurement of oxygen concentration using zinc-air battery », *Chemical Education Journal*, Vol. 13, n°1, 2009. La réponse de ce capteur en fonction de la fraction molaire du gaz en dioxygène (notée  $x_o$ ) alimentant la pile est donnée ci-dessous :



11- Préciser le domaine dans lequel cette pile pourra être effectivement utilisée comme capteur de dioxygène et justifier de son intérêt pour mesurer le pourcentage de dioxygène dans l'air expiré par un être humain, en sachant que ce dernier a une composition en dioxygène toujours inférieure à celle de l'air inspiré.

Plusieurs mesures ont été réalisées dans des conditions de répétabilité avec ce capteur sur de l'air expiré et les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

n° de mesure	1	2	3	4	5	6
$x_o$	16,8	16,7	16,9	16,2	17,0	16,6

12- Donner le résultat de la mesure  $x_o$  par ce capteur avec le calcul de son incertitude-type à l'aide du document 2. Ce résultat est-il compatible avec la valeur de 16,2 obtenue avec un autre capteur commercial ?

### B- Structure et réduction de l'oxyde de zinc par le carbone graphite :

L'oxyde de zinc,  $ZnO(s)$ , peut exister selon les conditions d'élaboration, sous différents types de structures cristallographiques décrites dans le document 3.

13- Représenter la maille élémentaire de la structure cubique Rocksalt, obtenue à pression élevée.

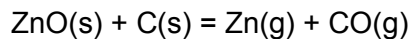
14- Définir la compacité d'un cristal.

15- Calculer la compacité de la structure Rocksalt en supposant qu'il y a tangence anion-cation le long d'une arête de la maille.

16- Donner, en détaillant le calcul, le nombre d'atomes en propre de la maille élémentaire de la structure cristalline hexagonale wurtzite représentée à la figure 2 du document 3. L'électronéutralité au sein du cristal est-elle bien vérifiée ?

17- Calculer le rapport des compacités des deux structures en sachant que le volume de la maille élémentaire de la structure cristalline hexagonale wurtzite vaut  $4,8 \times 10^7 \text{ pm}^3$ . En déduire à quelles structures cristallines correspondent les phases (1) et (2) du diagramme de phase pression-température de la figure 3 du document 3.

On étudie la réduction de l'oxyde  $\text{ZnO(s)}$  par le carbone à 1 200 K. À la température envisagée, le zinc et le monoxyde de carbone formés sont gazeux. La réaction considérée est :



Pour le calcul des grandeurs thermodynamiques standard de la réaction, on se place dans l'approximation d'Ellingham.

18- Expliquer en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

19- Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  et l'entropie standard de réaction  $\Delta_r S^\circ$  pour la réduction à 1 200 K. Commenter les signes des valeurs obtenues.

20- En déduire l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$  et la constante d'équilibre de la réaction à 1 200 K.

21- À 1 300 K, la constante d'équilibre vaut 11,8. Ce résultat est-il conforme au résultat obtenu à la question 19 pour l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  ?

On place dans une enceinte initialement vide, de volume constant 10 L, à 1 300 K, 0,50 mol de carbone graphite et 0,50 mol d'oxyde de zinc solide.

22- Déterminer la pression du mélange obtenu à l'issue de la transformation. L'équilibre modélisé par la réduction de l'oxyde  $\text{ZnO(s)}$  est-il atteint ?

### C- Dosage des cations $\text{Zn}^{2+}$ extraits des sols et utilisation en catalyse

Une des causes de la pollution des sols par le zinc est liée à la corrosion des surfaces zinguées en milieu acide conduisant à la formation d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ . La phytoextraction permet l'absorption de ces espèces par les plantes. Une fois absorbés, les ions sont extraits des plantes et dosés par des méthodes appropriées. Une méthode possible de dosage des ions  $\text{Zn}^{2+}$  au laboratoire est le titrage par une solution d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), tétracide nommé par la suite  $\text{H}_4\text{Y}$ . La solution titrée est préparée en mélangeant, dans un erlenmeyer de 100 mL :

- 5 mL de la solution aqueuse d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  extraite ;
- 5 mL d'une solution tampon formée d'un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et de sa base conjuguée ;
- 5 mL d'éthanol ;
- quelques gouttes d'une solution de dithizone, molécule organique soluble dans un mélange eau-éthanol.

La molécule de dithizone, notée HDz forme avec les ions  $\text{Zn}^{2+}$  un complexe de coloration rouge thermodynamiquement moins stable que le complexe formé avec l'EDTA qui, lui, est incolore. Les solutions de HDz étant vertes, la molécule peut donc servir d'indicateur coloré



au dosage. L'EDTA est introduit dans la burette sous forme de sel disodique  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  entièrement soluble dans l'eau et on suppose que la quantité de zinc extrait, dans le prélèvement de 5 mL, est de l'ordre de grandeur de  $10^{-5}$  mol et est bien supérieure à la quantité de dithizone introduite.

23- Vérifier qu'au pH imposé par la solution tampon, l'hydroxyde de zinc ne précipite pas.

24- Représenter le diagramme de prédominance des espèces de l'EDTA en fonction du pH, en supposant qu'une espèce prédomine sur une autre dès que sa concentration est supérieure à celle des autres.

25- Écrire l'équation de la réaction support du titrage en tenant compte de la présence du tampon acétique. Calculer sa constante thermodynamique.

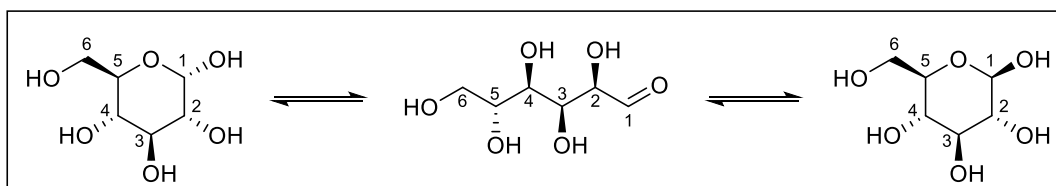
26- Le service technique a préparé une solution d'EDTA à la concentration de  $5 \times 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>. Cette solution peut-elle être utilisée pour le dosage ? Sinon proposer un protocole expérimental pour pouvoir l'utiliser.

27- Expliquer le changement de couleur, du rouge au vert, observé à l'équivalence du dosage en détaillant les réactions ayant lieu dans l'erenmeyer avant et durant le dosage sans nécessairement écrire leurs équations.

Le dosage est réalisé finalement avec une solution d'EDTA de concentration  $5 \times 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup> et l'équivalence est obtenue pour un volume de solution titrante versée égal à 19,1 mL.

28- Calculer la concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}$  de la solution extraite.

La solution est alors utilisée pour catalyser des réactions de chimie organique. Le rendement d'une réaction de valorisation du glucose, dérivant de l'hydrolyse de déchets cellulosiques, avec un composé  $\beta$ -dicarboxylé pour former un furane fonctionnalisé, point de départ pour la synthèse de nouveaux composés, a été ainsi augmenté. Le glucose en solution aqueuse est présent sous plusieurs formes en équilibre et notamment sous deux formes cycliques à 6 chaînons, nommées  $\alpha$ -D-glucopyranose et  $\beta$ -D-glucopyranose. L'équilibre entre ces deux formes est schématisé ci-dessous :

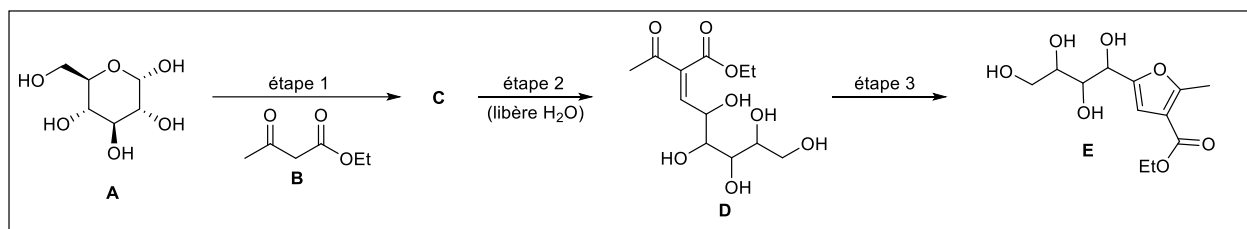


29- Préciser le descripteur stéréochimique (R ou S) du carbone 4 de la forme ouverte et indiquer la relation de stéréoisomérie qui existe entre les deux composés cycliques.

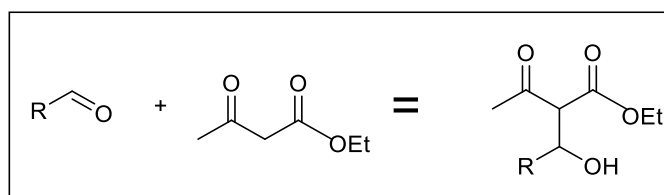
30- Compléter la figure 2 du **document-réponse à rendre avec la copie** donnant le mécanisme de la réaction, catalysée en milieu acide, de formation du  $\beta$ -D-glucopyranose à partir de la forme ouverte, en indiquant par des flèches courbes les mouvements des doublets électroniques. Donner la nature de l'étape élémentaire entre les formes 2 et 3 de ce même mécanisme.

31 – Donner le rôle d'un catalyseur et indiquer la modification, induite par l'action d'un catalyseur, du profil réactionnel d'une transformation modélisée par un seul acte élémentaire. Proposer un exemple de réactif pouvant être utilisé pour réaliser cette catalyse acide.

Le schéma de synthèse de la réaction de valorisation de glucose, sans tenir compte de la stéréochimie des carbones, catalysée par le catalyseur éco-zinc, est donné ci-dessous :



La première étape s'apparente à l'addition nucléophile de B sur un aldéhyde selon le bilan :



32- Écrire la formule topologique de l'espèce chimique C sans tenir compte de la stéréochimie.

33- Nommer la réaction pour passer de C à D et justifier la stabilité de l'espèce formée.

D évolue ensuite en E. À partir de 10 mmol de glucose, 0,4 g de E est obtenu à 50 °C après 24 h de réaction avec un catalyseur classique de type ZnCl<sub>2</sub> et 1,8 g avec l'écocatalyseur à base de zinc dans les mêmes conditions. En ce qui concerne ZnCl<sub>2</sub>, ce dernier étant un acide de Lewis, il se coordine sur l'oxygène de la fonction aldéhyde de la forme ouverte du glucose.

34- Justifier le fait que ZnCl<sub>2</sub> soit un acide de Lewis, sachant que le zinc se trouve sur la 4<sup>e</sup> période et la 12<sup>e</sup> colonne de la classification périodique et le chlore à la 3<sup>e</sup> période, 17<sup>e</sup> colonne.

35- Donner une structure de Lewis de l'espèce formée avec ZnCl<sub>2</sub> permettant de justifier l'augmentation de l'électrophilie du carbone porteur de la fonction aldéhyde.

36- Calculer les rendements des réactions catalysées par ZnCl<sub>2</sub> et l'écocatalyseur. Conclure.

**Fin de la partie à dominante chimie**

Modèle CMEN v3

Nom de famille :

(Suivi, s'il y a lieu, du nom d'usage)

Prénom(s) :



Numéro Candidat :  Né(e) le :  /  /

Cadre réservé aux candidats de concours de recrutement et examens professionnels

Concours : ..... Option / Section : ..... N° d'inscription :

Cocher une seule case parmi les six types de concours suivants :

externe  3° externe  externe spécial  interne ou 1er interne  2nd interne  2nd interne spécial

Cocher public OU privé UNIQUEMENT pour les concours enseignants :

public  privé

Examen professionnel pour l'avancement au grade de : .....

Cadre réservé aux candidats d'examens et du concours général

Examen : ..... Série / Spécialité : .....

Epreuve - Matière : ..... Session : .....

EAD PHP 1

## Document réponse

Tous les documents réponses sont à rendre, même non complétés.

**NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE**

DOCUMENT-RÉPONSE A RENDRE AVEC SA COPIE

Question 4

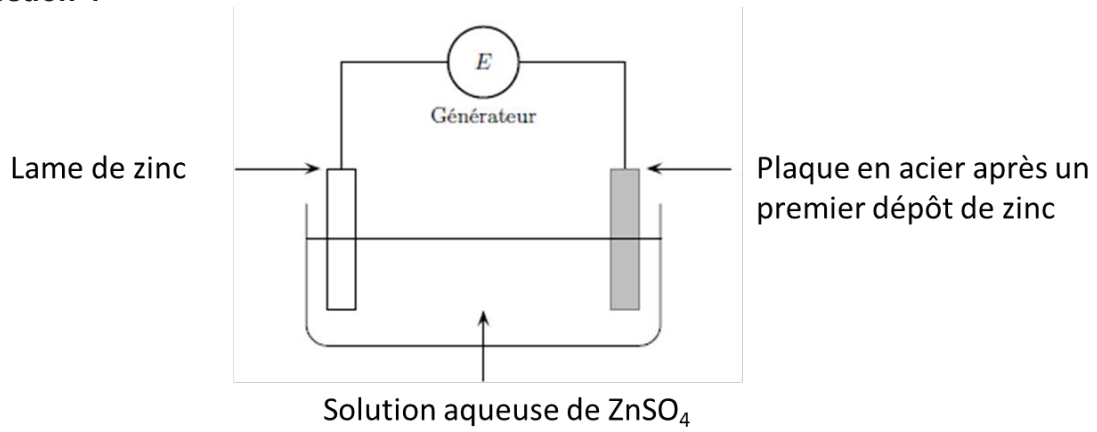


Figure 1 : Schéma de l'électrolyse permettant l'électrozingage d'une plaque d'acier

Question 30

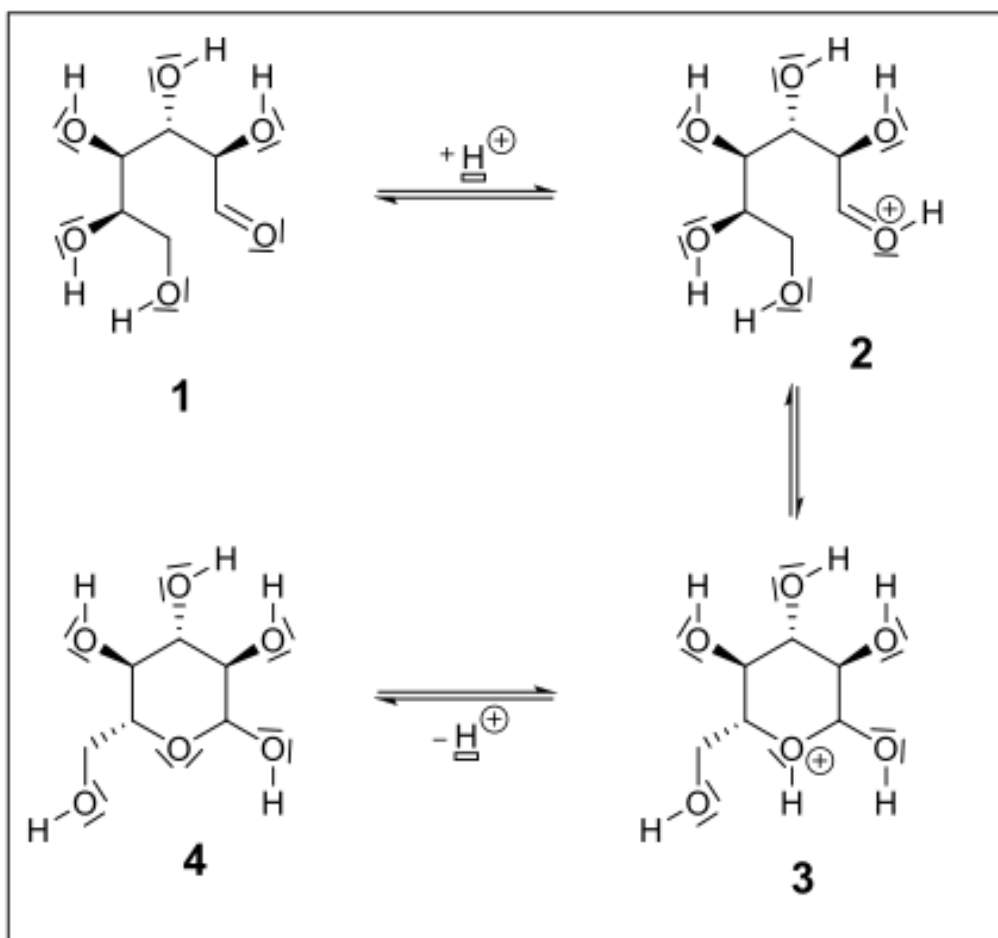


Figure 2 : Mécanisme d'hémi-acétalisation du glucose en catalyse acide.

