

SESSION 2021

**AGREGATION  
CONCOURS EXTERNE SPECIAL**

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

**COMPOSITION DE PHYSIQUE-CHIMIE**

Durée : 6 heures

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

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

**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.**

*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.**

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

## Partie à dominante physique

### Quelques expériences autour de la gravité

L'interaction gravitationnelle est la plus tangible des quatre interactions fondamentales, étudiée bien avant la découverte des interactions électromagnétique, faible et forte. Éclairé par les études fondamentales de Galileo Galilei, Newton a formulé une description de l'interaction gravitationnelle en 1687. Cette loi physique, qui permet une description correcte de nombreuses observations astronomiques et terrestres, contient un facteur de proportionnalité connu sous le nom de constante newtonienne de la gravitation, abrégée dans les équations par la lettre majuscule  $G$ .

Depuis la première mesure de la constante gravitationnelle en 1798, par Henry Cavendish, près de trois cents mesures de  $G$  ont été effectuées par différents groupes de recherche dans le monde. Singulièrement, ce nombre élevé de mesures ne s'est accompagné que d'une amélioration modeste de l'incertitude relative sur la valeur de  $G$ . Alors que Cavendish avait obtenu une incertitude relative de  $7,4 \times 10^{-3}$ , l'incertitude relative de la meilleure mesure jamais réalisée n'est que de  $1,4 \times 10^{-5}$ . Au-delà de la question de l'incertitude sur les mesures, on constate une grande dispersion, de plusieurs écart-types, entre les valeurs obtenues par les différents groupes de recherche. Ce large éventail de valeurs de  $G$  a d'ailleurs conduit le groupe de travail sur les constantes fondamentales (CODATA) à augmenter l'incertitude sur la valeur recommandée de  $G$  d'un facteur 6,3.

Cette épreuve comporte deux parties indépendantes consacrées à la mesure du champ gravitationnel, avec des niveaux de précision assez différents. La première partie présente une expérience qui pourrait être menée lors de travaux pratiques et qui a pour objectif la mesure de  $G$  à l'aide d'un pendule de torsion. La seconde partie s'appuie sur une expérience de recherche impliquant un gravimètre optique à coin de cube en chute libre. L'objectif de cette seconde partie est de comprendre le principe de fonctionnement de cet instrument, d'identifier quelques sources d'erreurs systématiques puis d'étudier des configurations expérimentales permettant la mesure du gradient de la gravité et, enfin, de la constante newtonienne de gravitation.

*Les deux parties de cette composition sont indépendantes. La copie doit être lisible, l'identification de la question traitée doit être évidente. La clarté des raisonnements et la qualité de la rédaction interviendront pour une part importante dans l'appréciation des copies.*

## Données

Vitesse de la lumière dans le vide $c$	$299\,792\,458\text{ m s}^{-1}$
Constante de Planck $h = 2\pi\hbar$	$6,626 \times 10^{-34}\text{ J s}$
Gradient constant de la gravité $\Gamma$	$3,08 \times 10^{-6}\text{ s}^{-2}$
Rayon de la terre $R_T$	$6371\text{ km}$
Masse de la terre $M_T$	$5,9736 \times 10^{24}\text{ kg}$
Constante Newtonienne de la gravitation $G$	$6,67430 \times 10^{-11}\text{ m}^3\text{ kg}^{-1}\text{ s}^{-2}$
Accélération de la pesanteur $g_0$	$9,81\text{ m s}^{-2}$

## Relations et formulaire

— Développements limités usuels en 0 :

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots + x^n + O(x^{n+1}) \quad (1)$$

$$\text{sh}(x) = x + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} + O(x^{2n+2}) \quad (2)$$

$$\text{ch}(x) = 1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \dots + \frac{x^{2n}}{2n!} + O(x^{2n+2}) \quad (3)$$

— Équation différentielle :

$$y''(t) = \alpha + \beta y(t) \quad (4)$$

avec  $\alpha$  et  $\beta$  deux constantes et  $\beta > 0$

La solution est de la forme

$$y(t) = C_1 \exp(\sqrt{\beta}t) + C_2 \exp(-\sqrt{\beta}t) - \frac{\alpha}{\beta} \quad (5)$$

$C_1$  et  $C_2$  sont deux constantes qui dépendent des conditions initiales.

## Partie I : La mesure de $G$ en travaux pratiques

L'expérience de Cavendish peut être aujourd'hui reproduite en classe avec du matériel dédié qui permet la mesure de  $G$  avec une précision relative de l'ordre du pour cent. Le dispositif expérimental est le suivant (voir figure 1). Deux petites sphères de tungstène de même masse  $m = 0,038$  kg disposées à l'extrémité d'une tige en aluminium de longueur  $d = 10$  cm suspendue à un ruban de béryllium forment un pendule de torsion dont l'axe, de vecteur unitaire  $\vec{e}_z$ , est selon la verticale  $Oz$  du lieu. L'attraction gravitationnelle entre ces petites sphères et deux grandes sphères de tungstène de masse  $M = 1,5$  kg que l'on peut déplacer facilement, provoque la torsion du ruban, mise en évidence grâce à un faisceau laser réfléchi sur un miroir solidaire du ruban. Cela se fait en deux étapes. Partant d'un pendule au repos, les grandes sphères sont tout d'abord rapidement placées en vis-à-vis des petites sphères pour engendrer un couple. Cette mise hors d'équilibre se manifeste par des oscillations amorties du pendule qui évolue vers son nouvel état d'équilibre. Sans attendre que cet équilibre soit atteint, les grandes sphères sont ensuite tournées à presque  $180^\circ$ . Les oscillations amorties du pendule se poursuivent mais autour d'un autre état d'équilibre. Toutes ces oscillations sont visualisées par le mouvement de la tâche lumineuse que fait le faisceau laser sur un écran éloigné. On enregistre ces oscillations et on en extrait les positions de la tâche dans les deux états d'équilibre sus-mentionnés.

On admet que pendant la durée de l'expérience, les centres des sphères demeurent dans un plan parfaitement horizontal et qu'on a une parfaite symétrie du dispositif par rapport à la verticale sur les positions des sphères de chaque paire.

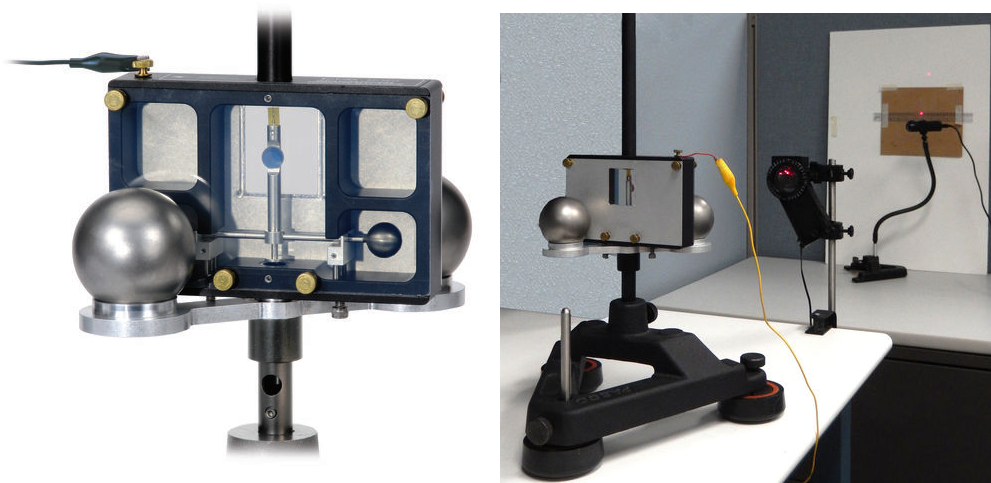


FIGURE 1 – Dispositif expérimental pour la mesure de la constante gravitationnelle  $G$ . À droite : le pendule de torsion et les (grandes) sphères mobiles. À gauche : la partie optique du montage.

## Ordres de grandeur de l'expérience

1. Rappeler l'expression du vecteur force gravitationnelle  $\vec{F}_{12}$  qui s'exerce entre deux masses ponctuelles  $m_1$  et  $m_2$  distantes de  $R$ .
2. Justifier pourquoi cette expression demeure valide lorsque les deux masses sont constituées par des sphères homogènes de rayons respectifs  $R_1$  et  $R_2$  lorsque  $R > R_1 + R_2$ . On pourra faire une analogie avec la situation correspondante en électrostatique et utiliser le théorème de Gauss.
3. Calculer numériquement la norme de la force gravitationnelle  $\vec{F}$  exercée par une masse de  $M = 1,5$  kg sur une masse de  $m = 0,038$  kg distante de  $b = 4,27$  cm. La comparer au poids de  $m$  sur Terre.
4. Expliquer l'intérêt du dispositif expérimental de Cavendish par rapport à une situation où on mesurerait par exemple l'allongement d'un ressort vertical auquel serait suspendue la masse  $m$  lorsque l'on approcherait la masse  $M$ .
5. Calculer numériquement la norme du moment exercé par  $\vec{F}$  si le bras de levier est de l'ordre de 10 cm. En admettant que le moment du couple de rappel du pendule de torsion s'exprime sous la forme  $-C\theta\vec{e}_z$ , où  $C$  est une constante positive et  $\theta$  est la déviation angulaire du pendule par rapport à sa position au repos, donner un ordre de grandeur de  $C$  pour que  $\theta$  soit de l'ordre de  $0,3^\circ$ . Expliquer l'intérêt du dispositif optique pour mesurer cette déviation.
6. Estimer l'épaisseur  $e$  du ruban de béryllium sachant que la constante de torsion s'exprime sous la forme  $C \simeq \frac{\mu e^3 h}{3l}$  où  $\mu$  est la constante de rigidité du matériau,  $l$  sa longueur et  $h$  sa largeur. On donne  $\mu = 116$  GPa,  $l = 26$  cm et  $h = 0,15$  mm. Qu'en concluez vous sur la difficulté de réalisation du dispositif expérimental ?

## Modélisation et expérimentation

On cherche à établir les équations qui permettent de déterminer  $G$  à partir des données et des mesures effectuées grâce au dispositif expérimental. **Les positions des sphères et les notations utilisées sont explicitées dans la figure 2.** On fait dans un premier temps l'hypothèse que la seule force que subit dans le plan horizontal (celui de la figure) chaque petite sphère est la force gravitationnelle exercée par la grande sphère la plus proche. On note  $F$  sa norme.

7. On a placé l'écran à la distance  $L = 168,5$  cm du miroir solidaire du pendule de torsion et on mesure la déviation du faisceau laser  $\Delta S = 4,2$  cm. En déduire la valeur numérique de  $\theta_e$ , déviation angulaire par rapport à la position au repos lorsque l'on approche les grandes sphères des petites. Justifier, dans ces conditions, que la variation de l'orientation de la force exercée sur la petite sphère est négligeable au premier ordre en  $\theta_e$  et que les petites sphères se déplacent selon la perpendiculaire au plan du pendule au repos.

On fait d'abord l'hypothèse que le déplacement  $\Delta b$  de chaque petite sphère par rapport à sa position au repos est négligeable.

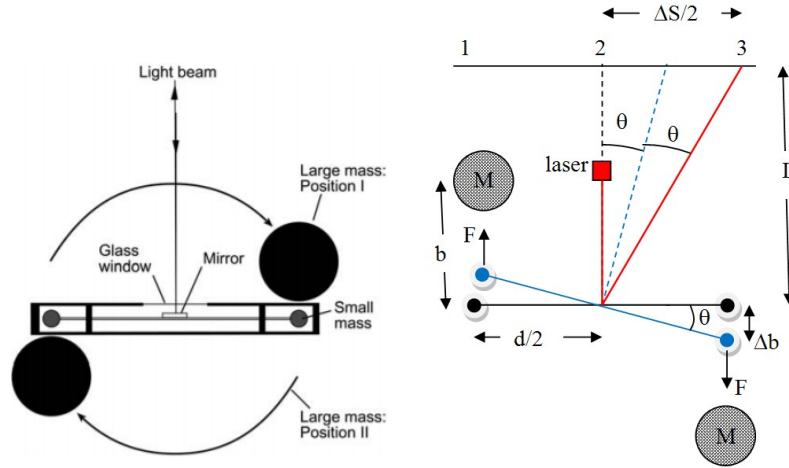


FIGURE 2 – Lorsque les grandes sphères sont amenées dans la position I, la tâche lumineuse quitte le spot au repos 2 et oscille autour du spot 1 sur l'écran. Lorsque les grandes sphères sont placées dans la position II, symétrique de I par rapport au plan qui contient l'axe du pendule au repos et le faisceau laser incident, la tâche lumineuse se déplace et oscille autour du spot 3. C'est la distance  $\Delta S$  entre les positions 1 et 3 qui est extraite de l'enregistrement des oscillations. En raison de la symétrie du dispositif, c'est le double de la distance entre les positions 2 et 3.

8. Exprimer la condition d'équilibre du pendule de torsion lorsque les grandes sphères sont en position II. En déduire une expression de  $G$  en fonction de  $\theta_e$ ,  $d$ ,  $b$ ,  $M$ ,  $m$  et  $C$ .

En pratique, il est difficile de connaître directement la valeur de  $C$ . Elle est estimée à partir de la mesure de la pulsation  $\omega$  des oscillations amorties du pendule. On considère donc le régime transitoire où  $\theta = \theta(t)$  dépend du temps. On suppose que s'exerce sur le pendule, en sus du moment des forces gravitationnelles et du couple de rappel, un moment de frottement "fluide" de la forme  $-\alpha \dot{\theta} \vec{e}_z$  ( $\alpha > 0$ ).

9. Écrire le théorème du moment cinétique pour le pendule de torsion en introduisant son moment d'inertie  $J$  par rapport à l'axe  $Oz$ .  $J$  s'exprime ici avec une excellente approximation comme  $J = 2(m \frac{d^2}{4} + \frac{2}{5}mr^2)$  où  $r$  est le rayon d'une petite sphère. Justifier brièvement cette expression.
10. On introduit la variable  $\epsilon(t) = \theta(t) - \theta_e$ . Montrer que la variable  $\epsilon(t)$  vérifie l'équation différentielle suivante

$$J\ddot{\epsilon} = -\alpha\dot{\epsilon} - C\epsilon. \quad (6)$$

Donner la solution générale à cette équation dans l'hypothèse où  $\alpha \ll \sqrt{JC}$ . Conclure que l'évolution du système est pseudo-périodique et que la pulsation  $\omega$  correspondante vérifie  $\omega \simeq \sqrt{\frac{C}{J}}$ . Les tableaux ci-dessous listent l'ensemble des données et des mesures effectuées ainsi que leurs incertitudes.

$b$ (cm)	$\delta b$ (cm)	$r$ (cm)	$\delta r$ (cm)	$d$ (cm)	$\delta d$ (cm)	$M$ (kg)	$\delta M$ (kg)
4,27	0,02	0,818	0,003	10	0,1	1,500	0,005

$L$ (cm)	$\delta L$ (cm)	$\Delta S$ (cm)	$\delta \Delta S$ (cm)	$\omega$ (rad.s <sup>-1</sup> )	$\delta \omega$ (rad.s <sup>-1</sup> )
168,5	0,2	4,2	0,03	0,01285	0,00005

11. Exprimer  $G$  en fonction de  $L$ ,  $\Delta S$ ,  $M$ ,  $r$ ,  $d$ ,  $b$  et  $\omega$ . Calculer numériquement  $G$  puis son incertitude. Commenter.

Une première cause possible d'erreur systématique est d'avoir négligé le déplacement  $\Delta b$ .

12. Exprimer  $\Delta b$  en fonction de  $d$  et de  $\theta$ . Écrire la nouvelle condition d'équilibre du pendule de torsion lorsque les grandes sphères sont en position II, en tenant compte du déplacement à l'équilibre  $\Delta b_e$ . En déduire une expression de  $G$  en fonction de  $\theta_e$ ,  $d$ ,  $b$ ,  $M$ ,  $m$  et  $C$ . Calculer numériquement le déplacement  $\Delta b_e$ . Justifier que l'on doit prendre en compte *a priori*  $\Delta b_e$  si on veut éviter une erreur systématique supérieure à un pour cent dans la mesure de  $G$ .
13. La prise en compte du déplacement modifie aussi la dynamique du pendule de torsion. Montrer en linéarisant le théorème du moment cinétique au premier ordre en  $\epsilon = \theta - \theta_e$ , que  $\epsilon(t)$  vérifie désormais l'équation différentielle suivante

$$J\ddot{\epsilon} = -\alpha\dot{\epsilon} - C'\epsilon, \quad (7)$$

où  $C'$  est une constante que l'on exprimera en fonction de  $C$ ,  $b$ ,  $d$  et  $\theta_e$ . En déduire dans l'hypothèse où  $\alpha \ll \sqrt{JC'}$ , la nouvelle pulsation du régime pseudo-périodique.

14. Donner la nouvelle relation entre  $G$  et  $L$ ,  $\Delta S$ ,  $M$ ,  $r$ ,  $d$ ,  $b$  et  $\omega$ . Calculer numériquement  $G$ . Qu'en concluez-vous ?

Une deuxième cause d'erreur systématique est l'oubli de la force gravitationnelle  $\vec{f}$  (voir figure 3) qu'exerce sur une petite sphère la deuxième grande sphère (la plus éloignée).

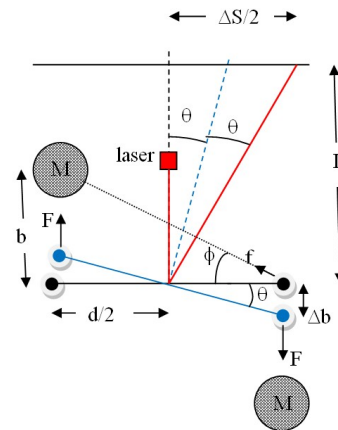


FIGURE 3 – Correction due à la force gravitationnelle de la seconde sphère.

15. Exprimer le moment de  $\vec{f}$  en fonction de  $f$  et de l'angle  $\phi$  (défini sur la figure 3). Estimer ce moment lorsque la petite sphère est toujours dans sa position initiale au repos et comparer au moment de  $\vec{F}$ . Montrer que le ratio de ces moments ne dépend que de  $b$  et de  $d$  et le calculer numériquement. Est-ce que la prise en compte de cet effet permettra selon vous de corriger suffisamment l'estimation de la valeur de  $G$  ?

## Partie II : Gravimètre optique absolu à chute libre

Les mesures modernes de la gravité absolue sont basées sur la reconstitution de la trajectoire d'une masse test en chute libre dans le champ de la gravité. Pour cela on mesure la variation de la position de cette masse lâchée verticalement dans le vide, en fonction du temps. L'accélération de l'objet est déterminée directement à partir de la trajectoire mesurée. La figure 4 décrit le dispositif expérimental du gravimètre optique FFAG (Free-Fall Absolute Gravimeter). Le cœur du dispositif est un interféromètre optique abrité dans une chambre à vide. Un faisceau laser est divisé en deux faisceaux à l'aide d'un cube séparateur 50/50 (lame semi-réfléchissante). L'un des deux faisceaux est rétro-réfléchi par un miroir mobile ( $M_C$ ) (coin de cube mobile) en chute libre verticale, le second faisceau est rétro-réfléchi par un second miroir immobile de référence ( $M_{Ref}$ ) (coin de cube de référence). Les deux faisceaux sont mélangés au niveau d'une photodiode. La photodiode détecte une frange d'interférence chaque fois que la masse test (ici le miroir mobile) tombe d'une demi longueur d'onde de la lumière laser. Ces franges sont comptées pendant un intervalle de temps mesuré précisément à l'aide d'une horloge atomique. L'échelle des distances est donnée par le laser à hélium-néon (HeNe) stabilisé en fréquence utilisé dans l'interféromètre. Une horloge atomique de rubidium fournit l'échelle de temps.

### Préliminaire

16. Expliquer l'intérêt de placer l'interféromètre sous vide.
17. On considère l'accélération de la pesanteur uniforme et constante, de valeur  $g_0$ . Montrer qu'une mesure de la distance  $d$  parcourue pendant une durée  $\tau$  permet d'estimer  $g_0$ . Justifier pourquoi le gravimètre FFAG décrit sur la figure 4 permet une mesure absolue de l'accélération de la pesanteur.
18. L'étude du mouvement de la masse test (miroir en chute libre) doit prendre en compte le gradient de la gravité. Dans ce cas, l'accélération de la gravité s'écrit sous la forme  $g = g_0 + \Gamma z$ , où  $\Gamma$  représente le terme constant du gradient de la gravité. Déterminer l'équation de mouvement lorsque le miroir est lâché avec une vitesse initiale  $v_0$  à partir d'une position initiale  $z_0$ . Montrer qu'au premier ordre en  $\Gamma$  et pour un temps de chute faible, l'équation du mouvement est

$$z(t) = \left( z_0 + v_0 t + \frac{1}{2} g_0 t^2 \right) + \frac{\Gamma}{2} t^2 \left( z_0 + \frac{v_0}{3} t + \frac{g_0}{12} t^2 \right) \quad (8)$$



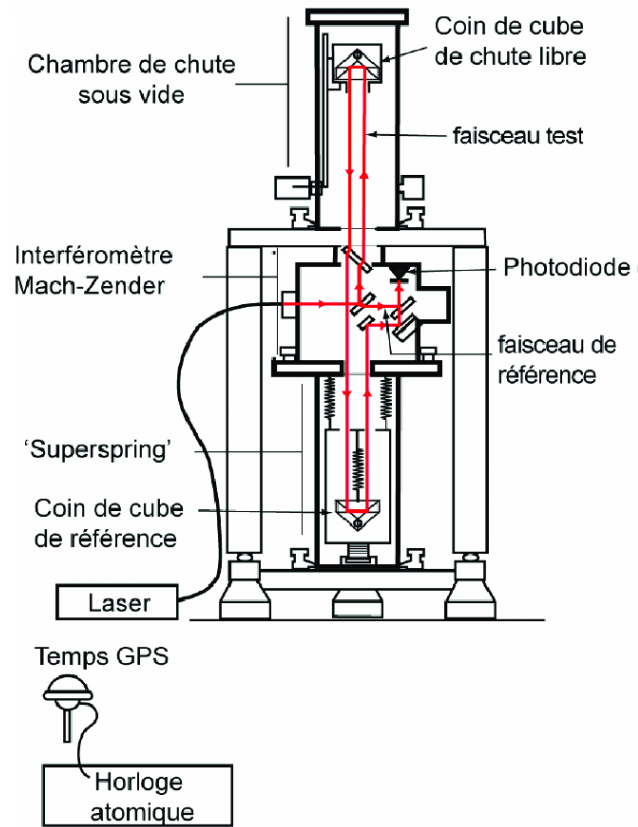


FIGURE 4 – Gravimètre absolu à coin de cube en chute libre.

## Principe de mesure

Le schéma de l'interféromètre utilisé dans le FFAG est présenté sur la figure 5. Les deux faisceaux lasers qui interfèrent sont rétro-réfléchis par deux réflecteurs en coin de cube.

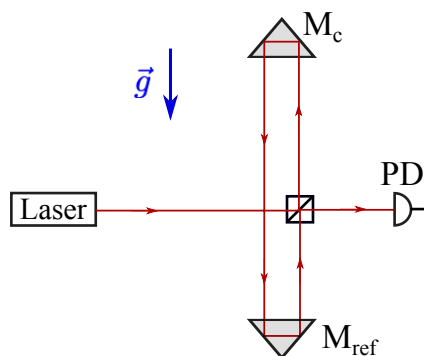


FIGURE 5 – Schéma de l'interféromètre utilisé dans le gravimètre FFAG

19. Justifier l'intérêt d'utiliser ce type de réflecteurs.

On cherche à étudier le principe de fonctionnement du FFAG. Pour cela, on considère le schéma simplifié de la figure 6, où par souci de simplicité on remplace les réflecteurs en coin de cube par des miroirs. On note  $E_i = E_0 \exp[-i(\omega_0 t)]$  l'amplitude du champ laser incident au point O ( $z = 0, y = 0$ ), le centre du cube séparateur. La pulsation  $\omega_0$  est égale à  $2\pi f_0$  avec  $f_0$  la fréquence de l'onde laser.

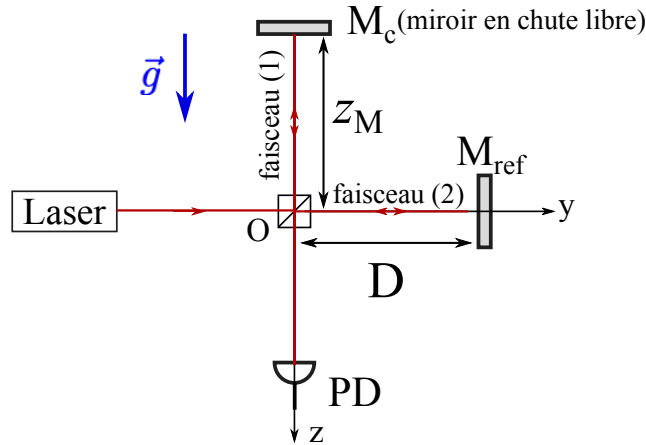


FIGURE 6 – Schéma simplifié de l'interféromètre optique utilisé pour la mesure de l'accélération de la pesanteur.

20. Citer quelques propriétés des ondes électromagnétiques et rappeler les conditions pour observer le phénomène d'interférence entre deux ondes lumineuses.

On admet que ces conditions sont satisfaites. Le faisceau laser incident supposé parallèle est divisé en deux faisceaux par le cube séparateur. L'amplitude de l'onde  $E_1$  (resp.  $E_2$ ) se propageant dans la direction  $Oz$  (resp.  $Oy$ ) est

$$\begin{cases} E_1 = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \exp[-i(\omega_0 t - kz)] \\ E_2 = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \exp[-i(\omega_0 t - ky)] \end{cases}$$

Le vecteur d'onde  $k$  est égal à  $2\pi/\lambda_0$  où  $\lambda_0$  est la longueur d'onde du laser dans le vide.

21. Le miroir de référence est placé à une distance  $D$  fixe par rapport au centre du cube séparateur. Le miroir mobile est en chute libre, sa position est notée  $z_M$ . Écrire l'intensité lumineuse totale au niveau de la photodiode (PD) en fonction de  $z_M$ ,  $D$ ,  $\lambda_0$  et  $I_0 = E_0^2$ .
22. Le signal en sortie de la photodiode est proportionnel à l'intensité moyenne  $I_{\text{moy}}$  intégrée sur une durée  $T$  qui dépend de la bande passante du système de détection. Pour que ce signal soit exploitable, il faudrait que  $T \gg 1/f_0$  et  $T \ll \lambda_0/v$ , où  $v = \frac{dz_M(t)}{dt}$  représente la vitesse du miroir mobile. Justifier ces conditions.
23. La figure 7.a montre la variation de l'amplitude du signal détecté pendant la chute libre du miroir. Commenter l'allure de ce signal.

24. Le miroir mobile est placé dans un ascenseur dont le démarrage et l'arrêt sont contrôlés respectivement par les signaux "start" et "stop". Ces deux signaux déterminent à la fois le début et la fin de la chute libre du miroir et la fenêtre temporelle de la détection. Les franges d'interférences sont comptées durant cette fenêtre temporelle. L'intervalle de temps entre les signaux "start" et "stop" est échantillonné à l'aide d'un signal d'horloge très précis (voir la figure 7.b). Expliquer comment est reconstituée la trajectoire du miroir (figure 7.c) à partir du signal enregistré en sortie de la photodiode (figure 7.a).

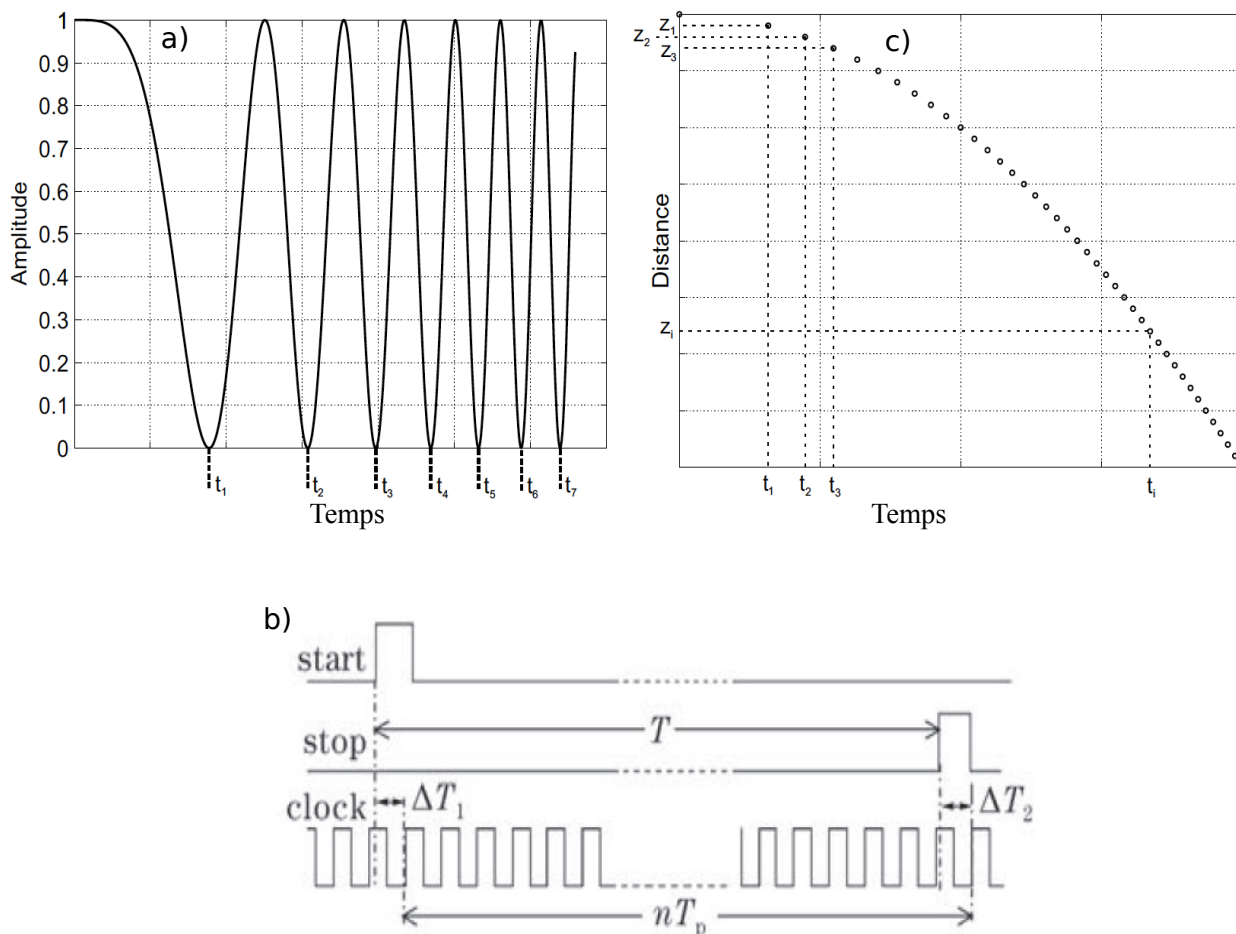


FIGURE 7 – a) Allure du signal observé à la sortie de la photodiode en fonction du temps. b) Signaux de contrôle de la chute libre du miroir et de la fenêtre de détection. c) Trajectoire typique reconstituée à partir de l'analyse du signal en sortie de la photodiode.

25. Proposer une méthode pour extraire les paramètres du mouvement ( $z_0, v_0, g_0$  et  $\Gamma$ ) à partir de la trajectoire reconstituée en figure 7.c.

## Effet de la vitesse finie de la lumière

La vitesse finie de la lumière induit un biais systématique sur la mesure de l'accélération de la pesanteur. Dans cette partie on se propose de calculer ce biais qu'on notera  $g_{\text{biais}}$ . Dans le référentiel au repos  $\mathcal{R}$  lié au cube séparateur ( $Oz$ ) un événement est repéré par les coordonnées  $(t, z)$ . On définit le référentiel  $\mathcal{R}'$  rattaché au miroir mobile animé d'une vitesse  $\vec{v}$  que l'on supposera constante dans un premier temps. Un événement dans le référentiel  $\mathcal{R}'$  est repéré par les coordonnées  $(t', z')$ . La relation entre  $(t, z)$  et  $(t', z')$  est donnée par la transformation de Lorentz inverse :

$$t = \gamma \left( t' + \frac{v}{c^2} z' \right) \quad (9)$$

$$z = \gamma (z' + vt') \quad (10)$$

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (11)$$

où  $v$  est la projection algébrique de la vitesse sur l'axe  $Oz$ .

26. Exprimer le champ électromagnétique  $E_1(z, t)$  associé à l'onde qui se propage vers le miroir  $M_C$ , avec les coordonnées  $(z'$  et  $t')$  et déduire la fréquence apparente de l'onde pour un observateur au repos dans le référentiel  $\mathcal{R}'$ . Préciser le phénomène physique associé à ce décalage de fréquence.
27. On montre que la fréquence  $f_0''$  de l'onde réfléchie, perçue par un observateur au repos placé au niveau de la photodiode est

$$f_0'' = \left( \frac{1 + \frac{v}{c}}{1 - \frac{v}{c}} \right) f_0 \quad (12)$$

Justifier ce résultat en s'appuyant sur les concepts de base de la relativité.

On choisit l'origine des temps ( $t = 0$ ) à l'instant où le faisceau incident est réfléchi par le cube séparateur (au point  $O$  ( $z = 0$  et  $y = 0$ )). Ce faisceau se propage jusqu'au miroir mobile où il est réfléchi puis revient au point  $O$  au temps  $t$ . Son amplitude s'écrit alors

$$E_1(t, z = 0) = \frac{E_0}{2} \exp -i \left[ 2\pi \int_0^t f_0''(\tau) d\tau \right] \quad (13)$$

Le terme  $2\pi \int_0^t f_0''(\tau) d\tau$  représente la phase accumulée par le faisceau laser (1).

28. On note  $t_r$  l'instant où le faisceau se réfléchit sur le miroir qui se trouve alors en  $z_M(t_r)$ . On rappelle que l'axe  $Oz$  est orienté vers le bas. Donner la relation entre  $z_M(t_r)$  et  $\Delta t = t - t_r$ .
29. La vitesse du miroir mobile est par définition  $v(t_r) = \frac{dz_M(t_r)}{dt_r}$ . En utilisant l'expression de la fréquence apparente  $f_0''$  donnée par l'équation 12, calculer la phase accumulée par l'onde (1) après un aller-retour. En déduire que le déphasage entre les deux ondes au niveau de la photodiode est

$$2\pi \int_0^t \Delta f_0''(\tau) d\tau = 2\pi \int_0^t (f_0''(\tau) - f_0) d\tau = 4\pi f_0 \frac{z_M(t_r)}{c}. \quad (14)$$

30. La détermination de l'accélération de la gravité est réalisée à partir de l'analyse du signal détecté par la photodiode. En utilisant l'équation du mouvement  $z_M(t)$  dans le référentiel du détecteur (pour simplifier on négligera le gradient de la gravité  $\Gamma$ ) et la relation qui relie  $\Delta t$  à  $z_M(t_r)$ , montrez que l'expression de  $z_M(t_r)$  en fonction du temps de détection  $t$  s'écrit

$$z_M(t_r) = z_M(t - \Delta t) = \left( z_0 + v_0 t + g_0 \frac{t^2}{2} \right) + \frac{1}{c} \left( v_0 z_0 + (v_0^2 + g_0 z_0) t + \frac{3}{2} g_0 v_0 t^2 + \frac{1}{2} g_0^2 t^3 \right) \quad (15)$$

31. La valeur expérimentale de l'accélération de la pesanteur est  $g_{\text{exp}}$  est obtenue à partir de la dérivée seconde de  $z_M(t - \Delta t)$  par rapport à  $t$ . Montrer que

$$g_{\text{exp}} = g_0 + g_{\text{biais}}(t) \quad (16)$$

Expliciter  $g_{\text{biais}}(t)$ . Estimer ce biais pour un temps de chute égal à 0,2 s et une vitesse initiale  $v_0 = 0,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Commenter le résultat.

## Effet de la pression de radiation

Lorsque la lumière du laser touche le miroir, l'impulsion des photons est transférée au miroir qui se trouve décéléré. Dans cette partie on cherche à estimer cette décélération.

32. Exprimer l'impulsion d'un photon en fonction de sa longueur d'onde dans le vide  $\lambda_0$ .  
 33. On note  $m_M$  la masse du miroir. Donner la vitesse maximale de recul du miroir suite à la réflexion d'un seul photon.

Pour un traitement plus rigoureux de l'échange d'impulsions entre les photons et le miroir, nous utiliserons la théorie de la diffusion de Compton qui nous donne, dans un cas général, l'énergie du photon diffusé (où réfléchi)

$$E_f' = E_{f_0} \frac{1 - \frac{v}{c} \cos \Omega}{1 - \frac{v}{c} \cos \Omega' + \frac{hf_0}{\gamma m_M c^2} (1 - \cos \Phi)} \quad (17)$$

$E_{f_0}$  est l'énergie du photon incident,  $\Phi$  est l'angle entre le photon incident et le photon diffusé et  $\Omega$  (resp.  $\Omega'$ ) est l'angle entre le photon incident (resp. réfléchi) et le vecteur vitesse du miroir.

34. Donner les valeurs des angles  $\Phi$ ,  $\Omega$  et  $\Omega'$  pour un réglage parfait de l'interféromètre.  
 35. Exprimer dans ces conditions, la différence de fréquence entre le photon incident et le photon réfléchi. Faire un développement limité à l'ordre 2 en  $(v/c)$ . Commenter le résultat.  
 36. Soient  $\vec{p}$  et  $\vec{p}'$  les vecteurs quantités de mouvement du miroir avant et après "la diffusion" du photon. Écrire la conservation de l'impulsion puis calculer la variation de la quantité de mouvement du miroir  $\Delta p = p' - p$ .

37. Montrer que la décélération du miroir comporte trois termes que l'on exprimera en fonction de la puissance laser : le premier terme  $a_{f_0}$  est dû au transfert de l'impulsion du photon, le second  $a_D$  lié à l'effet Doppler et le troisième  $a_c$  est attribué à l'effet Compton.
38. On utilise un laser Hélium-Néon de longueur d'onde  $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$  et de puissance égale à  $1 \text{ mW}$ . La masse du miroir est  $m_M = 0,130 \text{ kg}$  et sa vitesse  $v=0,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Calculer la décélération  $a_{f_0}$  et donner un ordre de grandeur des deux autres termes. Conclure.

## Quelques configurations du FFAG pour la mesure du gradient de la gravité et de la constante de Newton

L'extrait suivant est tiré de l'article publié par C. Rothleitner et O. Francis dans the Review of Scientific Instruments **85**, 044501 (2014), intitulé *Measuring the Newtonian constant of gravitation with a differential free-fall gradiometer : A feasibility study*. Les auteurs proposent des configurations expérimentales originales du FFAG pour mesurer le gradient de la gravité et la constante gravitationnelle de Newton.

\*\*\*\*\*

### THE INTERFEROMETER SETUP AND PRINCIPLE OF MEASUREMENT

The proposed instrument is based on the principle of a free-fall absolute gravimeter (FFAG). Fig.8 is a sketch of a gradiometer which is simply derived by replacing the inertial isolated reference retroreflector in a Mach-Zehnder type interferometer of the FFAG by a second freely falling test mass. Both test masses ( $CC_1$ ,  $CC_2$ ) in that design are assumed to be placed in the same elevator.

The beam splitter (BS) is placed between both CCs and physically attached to the surrounding vacuum chamber. A laser light incident on BS is split into two beams. The first one passes the BS straight through ; the second one is reflected by both CCs before recombining again with the beam of the first path at BS. A resulting fringe signal will be detected by means of a photo detector (Det). Both CCs will at the same time fall freely inside the vacuum chamber. For a constant acceleration, i.e., when zero vertical gravity gradient is assumed, both CCs would accelerate by the same amount due to earth's attraction. Their relative distance would not change and the interference frequency is constant. However, if there is a vertical gravity gradient present, the gravity  $g_1$  which acts on the upper  $CC_1$  is weaker (gravity decrease with increasing distance to Earth's center) than  $g_2$ , which acts on the lower  $CC_2$ . As a result, we observe a relative increase of the distance between both CCs during their free-fall. For Earth's gravity field the vertical gradient is about  $-0.3086 \text{ mGal} \cdot \text{m}^{-1}$  ( $1 \text{ Gal} = 0,01 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ ). With such a setup we are not able to measure the absolute values of the acceleration due to gravity  $g_{1,2}$  any more, but the differential acceleration, or the gradient  $\Gamma = (g_2 - g_1)/d$ , where  $d$  denotes the separation between  $CC_1$  and  $CC_2$ .

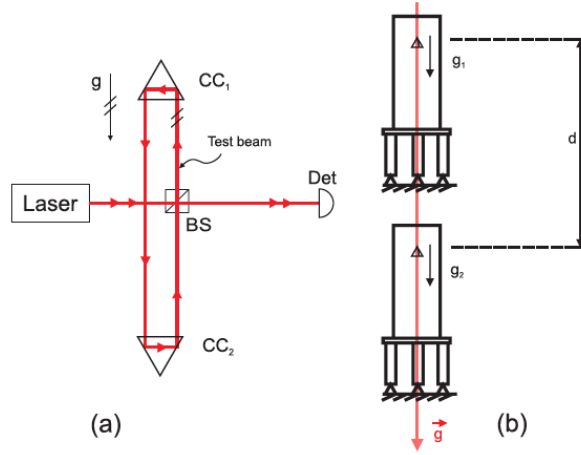


FIGURE 8 – (a) Gradiometer design. The reference mirror is replaced by a second freely falling retroreflector. The principle is sketched in figure (b) : The gradiometer can be considered as two gravimeters measuring at the same time at different heights along the same plumb line.

Now we can go a step further and place two gradiometers along the same plumb line. We take simultaneous measurements with both gradiometers. Then we calculate the difference between the upper and the lower ones. The difference is the second derivative of  $g$ , or the third derivative of the potential  $V$ . In Fig.9, this idea is sketched. A laser light is split into two beams by a first BS. Each beam is now the measurement beam for the upper and the lower gradiometer, respectively. After both beams have passed through the gradiometers, they are recombined by a further beam splitter before the signal is detected by a photo detector. The combination of two vertically aligned gradiometers includes a merging of the lower test mass of the upper gradiometer with the upper test mass of the lower gradiometer in ( $TM_M$ ). As a result we have three freely falling test masses ( $TM_T$ ,  $TM_M$  and  $TM_B$ ); all of them sit in the same elevator ensuring simultaneous free-falls. Again, the beam splitters of the gradiometers are rigid, and do not move with the elevator. If the gradient is assumed to be a constant and we assume the distance between  $TM_T$  and  $TM_M$  the same as between  $TM_M$  and  $TM_B$ , the path length change in the upper gradiometer is the same as in the lower one and thus no fringe signal will appear. Only nonlinear gravity field strengths can be measured.

If test masses  $TM_T$  and  $TM_M$  fall freely, then the laser frequency  $f_T$  in the top gradiometer will be shifted by  $\Delta f_M$  and  $\Delta f_T$ . It will be

$$f_T = f_0 - \Delta f_M + \Delta f_T \quad (18)$$

after leaving the gradiometer. The minus sign of  $\Delta f_M$  occurs because  $TM_M$  is departing from mirror  $M_T$ , hence the frequency decreases. For  $TM_T$  the frequency has to increase. For the bottom gradiometer we get, respectively,

$$f_B = f_0 + \Delta f_M - \Delta f_B \quad (19)$$

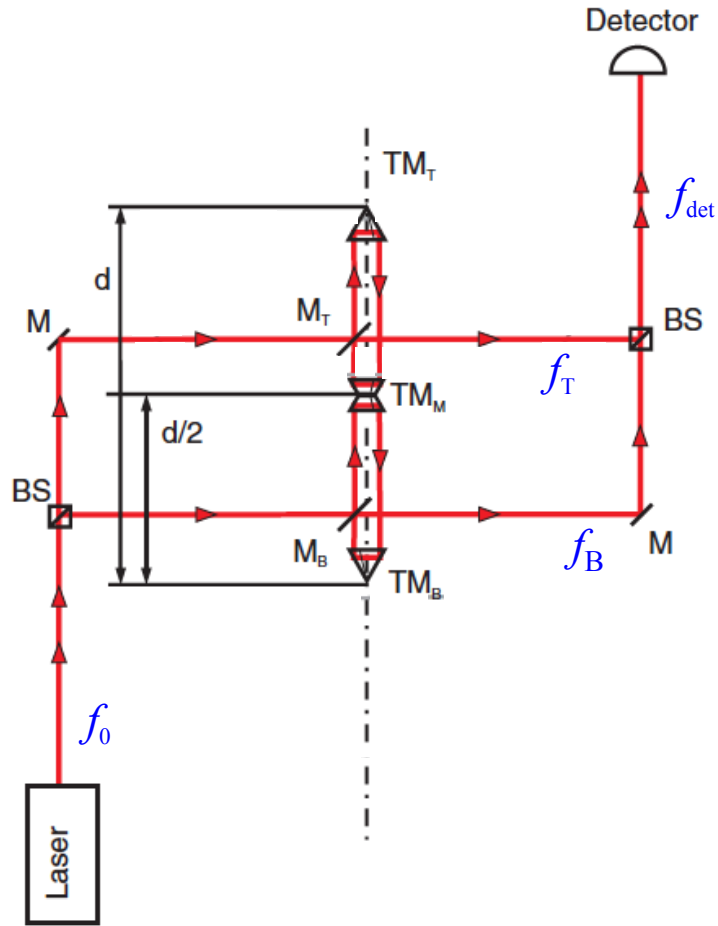


FIGURE 9 – Principle of the differential free-fall gradiometer.

when test masses  $TM_M$  and  $TM_B$  are dropped. The Doppler shift  $\Delta f_B$  lies with the free fall of the test mass  $TM_B$

The detected frequency  $f_{det}$  is then the beat frequency between the top and bottom frequency  $\Delta f_{det} = f_B - f_T$ .

\*\*\*\*\*

39. En premier, on s'intéresse à l'expérience décrite dans la figure 8. Expliquer pourquoi si l'on considère l'accélération de la pesanteur uniforme, le signal observé en sortie de la photodiode ne varie pas pendant la chute libre des deux coins de cubes (CC1 et CC2). Donner le principe physique sous-jacent.
40. Expliquer alors pourquoi en pratique on observe une variation du signal.

La figure 9 présente le schéma d'un gradiomètre différentiel. On cherche à extraire une information sur le champ de gravité à partir de la mesure de la fréquence de battement  $\Delta f_{det}$ .



41. Exprimer  $\Delta f_{\text{det}}$  en fonction de  $\Delta f_M$ ,  $\Delta f_B$  et  $\Delta f_T$ .  
 42. Les auteurs de l'article montrent que

$$\frac{\lambda_0}{2} \int_0^t \Delta f_{\text{det}}(\tau) d\tau = -(v_{B,0} - 2v_{M,0} + v_{T,0})t - \frac{(g_B - 2g_M + g_T)}{2}t^2 \quad (20)$$

où  $v_{B,0}$ ,  $v_{M,0}$  et  $v_{T,0}$  sont respectivement les vitesses initiales des masses  $TM_B$ ,  $TM_M$  et  $TM_T$  et  $g_B$ ,  $g_M$  et  $g_T$  les accélérations ressenties par ces masses. Justifier l'équation (20) en s'appuyant sur la méthode développée plus haut pour l'analyse du signal du FFAG. Préciser l'information (sur le champ de la gravité) que l'on peut extraire de ce type de mesure.

43. L'intensité du champ gravitationnel terrestre en fonction de l'altitude  $z$  s'écrit, pour ( $z \ll R_T$ ),

$$g(z) \approx \frac{GM_T}{R_T^2} \left( 1 - 2\frac{z}{R_T} + 3\frac{z^2}{R_T^2} \right) \quad (21)$$

$$g_0 = \frac{GM_T}{R_T^2} \quad (22)$$

Donner un ordre de grandeur de  $\frac{1}{g_0} \frac{d^2g(z)}{dz^2}$ . Conclure.

44. On considère maintenant un cylindre plein homogène de longueur  $L_C$  et de rayon  $r$ . Si  $L_C \gg r$ , une bonne approximation du champ gravitationnel sur l'axe de symétrie du cylindre et au voisinage de sa surface plate (section) est

$$g_c(z) \approx g_{c0} \left( 1 - \frac{z}{r} + \frac{z^2}{2r^2} \right) \quad (23)$$

$$g_{c0} = 2\pi G\mu r \quad (24)$$

où  $\mu$  est la masse volumique du matériau constituant le cylindre.

Calculer  $\frac{1}{g_0} \frac{d^2g_c(z)}{dz^2}$  pour un cylindre en tungstène de masse volumique  $\mu=19,3 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  et de rayon  $r=10 \text{ cm}$ .

45. Proposer une expérience pour mesurer la constante gravitationnelle  $G$  à partir du gradiomètre différentiel décrit dans l'article.

## Partie à dominante chimie

### Autour du lithium

L'élément lithium a été découvert en 1817 par A. Arfwedson dans un minerai de la famille des silicates. En 1818, H. Davy et W. T. Brandé ont été les premiers à isoler le lithium métallique par électrolyse d'oxyde de lithium. Le lithium est le plus léger de tous les métaux et ses températures de fusion et d'ébullition sont respectivement de 181 °C et 1342 °C. Le lithium est assez abondant dans la croûte terrestre (33<sup>ème</sup> élément le plus abondant), mais les minerais titrant plus de 2% en oxyde de lithium sont relativement rares. La source de lithium la plus abondante et la moins chère à exploiter se trouve dans les saumures continentales, principalement localisées en Amérique du Sud.

Les premières applications du lithium ont été surtout dans le domaine des verres, de la céramique, des graisses lubrifiantes mais également pour la fabrication d'alliages pour le secteur de l'aéronautique. Actuellement, la demande en lithium est en forte croissance en raison de la place prédominante occupée par les batteries lithium-ion sur le marché de l'électronique portable et des batteries pour le secteur automobile. L'utilisation de carbonate de lithium pour la fabrication de batterie représente plus d'un tiers de la production de lithium qui s'élevait à 43 000 tonnes en 2017 (augmentation de 50 % par rapport à 2012). Les recherches sur l'utilisation de lithium dans le domaine du stockage de l'énergie ont commencé au début des années 1970 et la première batterie Li-ion a été commercialisée en 1991. En 2019, le prix Nobel de chimie a été décerné aux scientifiques S. Whittingham, J. Goodenough et A. Yoshino, dont les travaux ont contribué au développement de cette technologie.

Bien que la technologie Li-ion ait atteint un certain degré de maturité, de nombreuses recherches se poursuivent dans ce domaine, aussi bien sur la composition des matériaux d'électrodes que sur celle des sels d'électrolytes. En parallèle se développent de nouvelles pistes, comme les technologies Li-Soufre et Li-Air, avec des perspectives de densité d'énergie supérieure à celle de la technologie Li-ion...

Ce sujet traite de quelques aspects de la chimie des batteries incorporant du lithium comme matériau actif d'électrode ainsi que de thématiques connexes à cette technologie à savoir la production de lithium métallique et la synthèse de nouveaux ligands pour l'extraction de Li<sup>+</sup>. Il aborde également le titrage des réactifs organolithiens qui sont des composés très importants en synthèse organique fine.

*Les différentes parties de ce sujet sont indépendantes. Chaque réponse doit être correctement rédigée et justifiée par des arguments précis et concis.*

## Données physico-chimiques

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

Constante de Faraday :  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

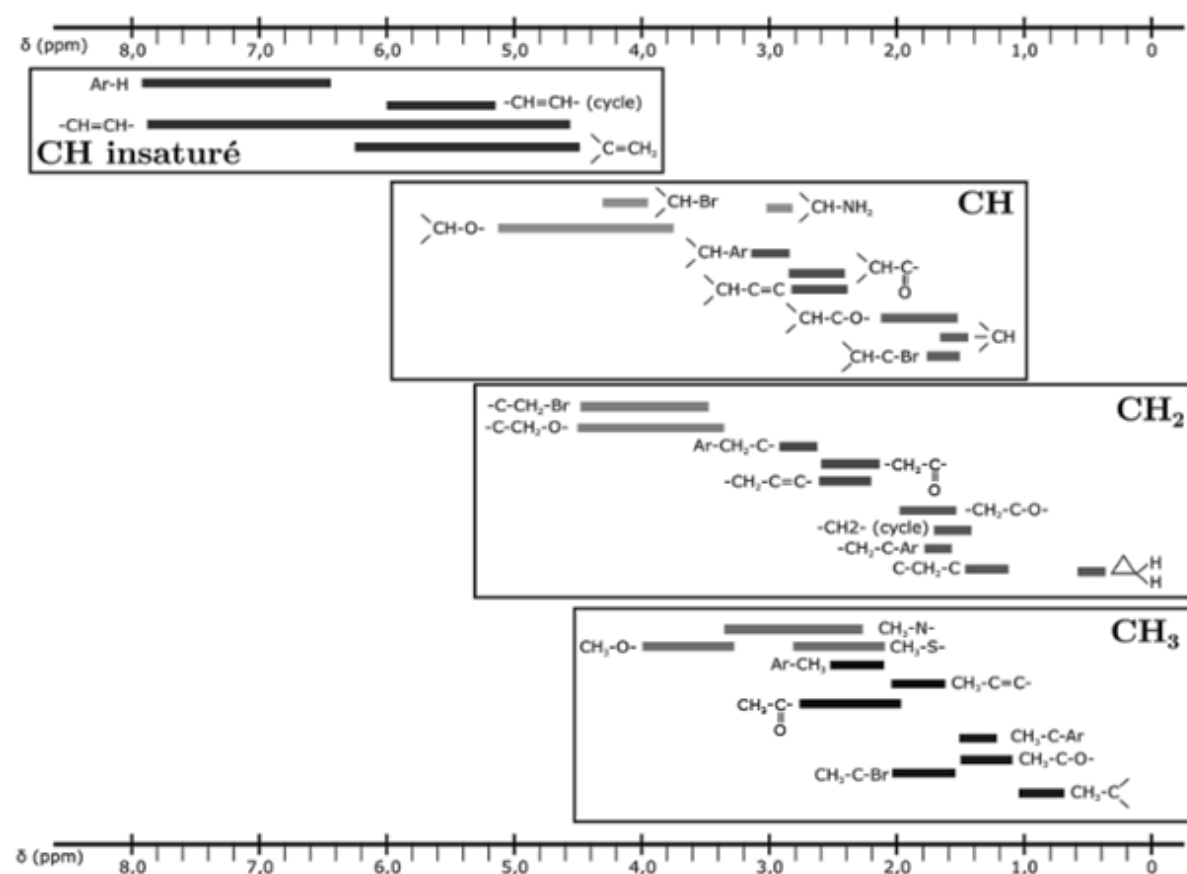
Atome	H	Li	C	N	O	S	Cl	K	Co	Br
Numéro atomique Z	1	3	6	7	8	16	17	19	27	35
Masse atomique molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	1,0	6,9	12,0	14,0	16,0	32,1	35,5	39,1	58,9	79,9

## Données thermodynamiques à 298 K :

Produit ionique de l'eau  $pK_e = 14$

Phénolphtaléine  $pK_a = 9,4$       forme acide : incolore ; forme basique : rose  
zone de virage 8,1-10

Déplacements chimiques moyens de certains groupes de protons en RMN <sup>1</sup>H (référence à  $\delta = 0 \text{ ppm} : \text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )

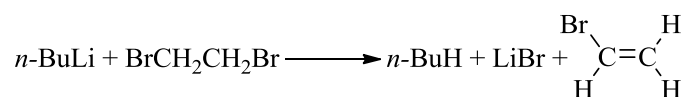


---

**Document 1 : Protocole de la méthode de Gilman (*J. Organomet. Chem.* 1964, 2, 447-454) appliqué au titrage d'une solution de *n*-BuLi annoncée à 1,6 mol.L<sup>-1</sup> dans l'hexane.**

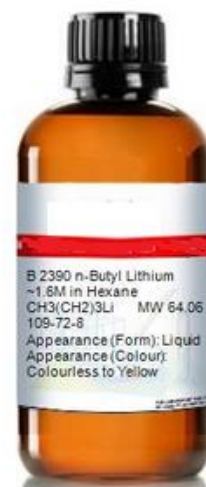
Titration 1 : 1,0 mL de la solution de *n*-butyllithium (*n*-BuLi) dans l'hexane est hydrolysée par 20 mL d'eau. La solution résultante est titrée par une solution d'acide chlorhydrique à 0,103 mol.L<sup>-1</sup> en utilisant la phénolphaléine comme indicateur. On relève un volume équivalent  $V_1 = 15,80$  mL.

Titration 2 : Sous atmosphère inerte d'argon ou de diazote pour s'affranchir de toute trace d'humidité, est ajouté goutte à goutte 1,0 mL de la solution de *n*-BuLi à une solution de 1,2-dibromoéthane (0,4 mL,  $d = 2.17$ ) dans l'éther diéthylique anhydre (5 mL). Le 1,2-dibromoéthane réagit avec l'organolithien selon l'équation de réaction suivante :



Après 5 minutes d'agitation, 20 ml d'eau sont ajoutés et la solution est titrée, sous agitation vigoureuse, de manière analogue à celle décrite précédemment. On relève un volume équivalent  $V_2 = 0,50$  mL.

---

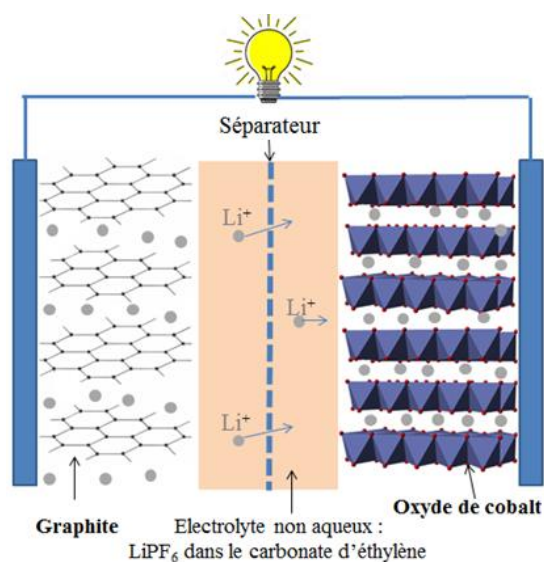


---

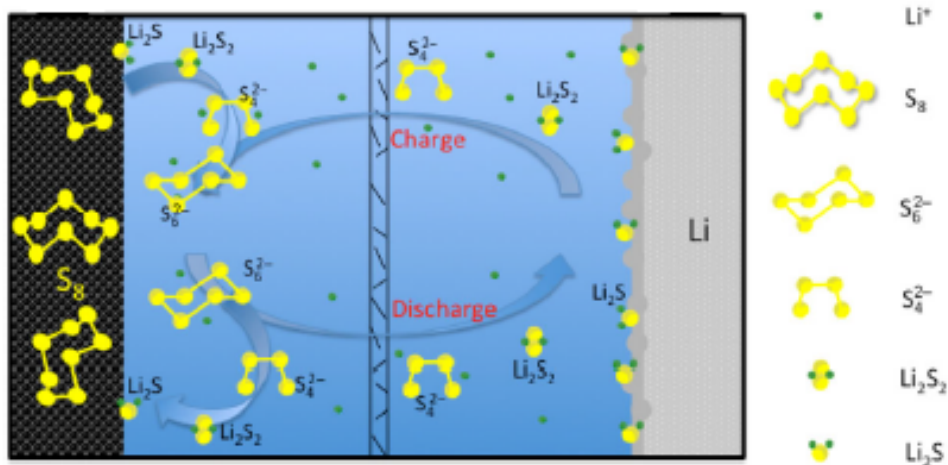
**Document 2 : Fonctionnement d'une batterie Lithium-ion**

Les matériaux actifs des électrodes d'une cellule de batterie Li-ion fonctionnent en incorporant de manière réversible des ions lithium par un mécanisme d'intercalation. Lors du processus de charge, des ions Li<sup>+</sup> viennent s'intercaler entre les feuillets de carbone constituant le graphite et sont simultanément réduits, formant ainsi le matériau noté Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub>. Lors du processus de décharge, ce matériau génère des ions Li<sup>+</sup> qui vont se réinsérer, à l'autre électrode, dans la structure lamellaire d'un oxyde de cobalt partiellement lithié Li<sub>(1-x)</sub>CoO<sub>2</sub>. La tension à vide de cette cellule est de 3,6 V.

La réversibilité des processus de charge/décharge est limitée à une valeur maximale de  $x = 0,5$ . Ainsi, seulement 0,5 mole d'ion Li<sup>+</sup> par mole de Co peut être échangée du matériau initial LiCoO<sub>2</sub> (batterie déchargée).



### Document 3 : Schéma illustrant le mécanisme d'une cellule Li-S



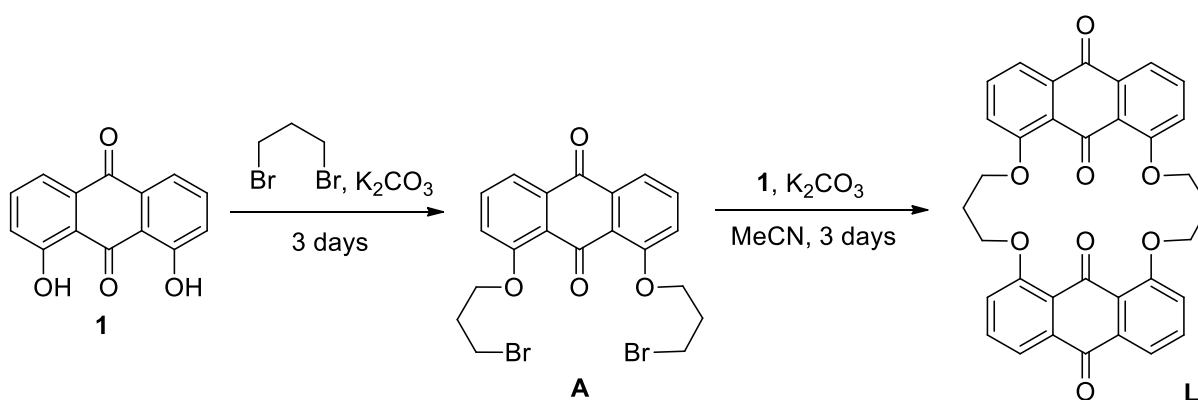
Source : *Nano Research*, 2019, 9 (1), p 95

Les batteries Li-S conventionnelles sont constituées de quatre éléments principaux :

- une électrode en lithium métallique ;
- une électrode comportant du soufre en tant que matière active ;
- un électrolyte organique composé d'un sel de lithium et de divers additifs dissous dans un mélange de solvants de type éther (dioxolane/diméthoxyéthane) ;
- un séparateur poreux imbibé d'électrolyte.

La tension à vide de cette cellule est voisine de 2,2 V.

### Document 4 : Schéma et protocole de synthèse d'un macrocycle pour la complexation sélective d'ions lithium (d'après A. R. Paital et coll., *Inorg. Chem.* 2019, 58, 7209-7219)



*Synthesis of A.* To a 100 mL round-bottom flask were added 40 mL of  $C_3H_6Br_2^*$ , 4 g of **1** (16,6 mmol), and 14 g of anhydrous potassium carbonate. The mixture was stirred at 100 °C under an argon atmosphere. After 72 h, the reaction mixture was cooled, filtered, and washed with

hexane (50 mL). The residue was extracted three times with  $\text{CHCl}_3$ , and the solvent was removed under a rotary evaporator to give the crude product which was purified by column chromatography using ethyl acetate–hexane to give a dark yellow colored product (4.8 g, 60% yield). Mw = 482.16.

\*  $d_{\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2} = 1,98$

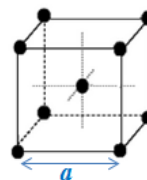
*Synthesis of Macrocyclic Ionophore L.* 2 g of **1** were added to 40 mL of dry acetonitrile in a round-bottom flask, followed by anhydrous potassium carbonate (8 g), and refluxed under an argon atmosphere for 3 h. The above mixture cooled down to room temperature, and **A** (4 g) was added to it and refluxed. After 72 h, the reaction mixture was cooled, and the solvent was removed by rotary evaporator. Then water was added, and the organic layer was extracted with chloroform, washed with water, dried with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and concentrated to give the crude product, which was purified by column chromatography using chloroform–*n*-hexane to give a pure yellow colored product (1.95 g, 42% yield). Mw ( $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{O}_8$ ) = 560.53. mp 210–214 °C.

\*  $d_{\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2} = 1,98$

---

## A - Quelques caractères généraux du lithium

1. Ecrire la configuration électronique du lithium dans son état fondamental et nommer la famille de la classification périodique à laquelle cet élément appartient. Indiquer quelle réactivité du lithium métallique peut être anticipée de sa configuration électronique.
2. A l'air sec, le lithium métallique se recouvre d'une couche d'oxyde et de nitrure. Ecrire les équations de formation des deux composés présents à la surface du lithium.
3. Le lithium cristallise à température ambiante dans une structure cubique centrée, de paramètre de maille  $a = 350$  pm. Calculer la masse volumique du lithium en exprimant le résultat en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .



maille de la structure cubique centrée

## B - Les réactifs organolithiens

Les organolithiens sont des réactifs très utiles pour réaliser la formation de liaison C-C. On peut citer entre autres le méthyllithium  $\text{CH}_3\text{Li}$  et le *n*-butyllithium  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Li}$  comme exemples d'organolithiens. Ils sont commercialisés en général en solution dans un solvant organique (éther diéthylique, hexane...). Ce sont des bases fortes, aussi doivent-ils être conservés en l'absence absolue d'humidité.

4. Ecrire l'équation de réaction modélisant la réaction acide-base entre l'eau et un organolithien noté  $\text{RLi}$ .

Plusieurs méthodes ont été développées pour contrôler la concentration des solutions d'organolithiens. Parmi celles-ci, la méthode décrite par Gilman en 1964 demeure une des plus fiables (document 1).

5. Déterminer les valeurs du pH des solutions aqueuses à doser lors du titrage 1 et du titrage 2 du document 1.
6. Justifier le choix de la phénolphaléine comme indicateur coloré acido-basique lors des titrages effectués.
7. Préciser si le volume de 1,2-dibromoéthane dilué dans l'éther diéthylique doit être connu précisément et la (les) condition(s) dictant le choix de ce volume.
8. Déterminer la concentration en *n*-BuLi dans l'hexane de la solution analysée dans le document 1.
9. Conclure sur l'éventuelle dégradation par l'humidité de la solution de *n*-BuLi dans l'hexane.

## C - Batteries au lithium et production de lithium

10. Ecrire les équations de réaction se produisant aux électrodes lors de la décharge de la cellule représentée document 2. Indiquer la polarité des électrodes et l'équation de réaction modélisant le fonctionnement de cette cellule.
11. Sur la batterie d'un ordinateur portable sont indiquées les spécificités suivantes : 4400 mA.h et 10,8 V. En supposant que cette batterie soit du type de celle présentée document 2, déterminer la masse minimale de  $\text{LiCoO}_2$  incorporé dans ce dispositif.

La technologie lithium-soufre (Li-S) est généralement considérée comme la solution « post-Li-ion » privilégiée pour les applications nécessitant une haute densité d'énergie. Le principe de fonctionnement d'une cellule Li-S est décrit dans le document 3. Cette technologie repose sur des mécanismes réactionnels complexes impliquant la conversion du soufre  $\text{S}_8$  en  $\text{Li}_2\text{S}$ , en passant par des espèces intermédiaires actives, les polysulfures de lithium. La commercialisation de masse des batteries Li-S est attendue à horizon 2030 même si, à ce jour, des cellules Li-S prototypes sont déjà commercialisées.

12. Dans la structure cyclique du corps simple  $\text{S}_8$ , l'angle  $\widehat{\text{SSS}}$  est voisin de  $106^\circ$ . Justifier cette valeur.
13. Identifier les avantages d'utiliser  $\text{S}_8$  comme matériau d'électrode comparativement à  $\text{LiCoO}_2$ .

Contrairement à la technologie Li-ion, le développement de cellule Li-S requiert l'utilisation de lithium métallique. Celui-ci est préparé par électrolyse à haute température ( $450^\circ\text{C}$ ) d'un mélange anhydre de  $\text{LiCl}$  et  $\text{KCl}$  fondus, en utilisant une anode en graphite et une cathode en acier.

14. Indiquer les réactions électrochimiques pouvant se dérouler aux électrodes.

Dans les conditions de l'électrolyse, on admet que les différents couples sont rapides et :

$$(i) E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = 3,6 \text{ V} \quad (ii) E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) - E^\circ(\text{K}^+/\text{K}) = 0,4 \text{ V}$$

15. Ecrire l'équation de la réaction de l'électrolyse.
16. Discuter de la valeur de la tension à appliquer pour réaliser cette électrolyse au niveau industriel, en illustrant votre réponse par des courbes courant-potentiel.

L'enregistrement des courbes de refroidissement obtenues par analyse thermique à pression atmosphérique de systèmes binaires  $\text{LiCl-KCl}$  de composition variable révèle les températures de changement de pente présentées tableau 1. On précise que les deux solides sont non-miscibles en toutes proportions.

Composition molaire (%) en $\text{KCl}$	0	20	40	42	50	70	100
$T_1$ ( $^\circ\text{C}$ )	607	512	370	357	454	688	774
$T_2$ ( $^\circ\text{C}$ )	-	352	352	352	352	352	-

Tableau 1 : d'après A. S. Basin et coll., *Russ. J. of Inorg. Chem.* **2008**, 53 1509.



17. Préciser l'influence du processus de solidification sur la vitesse de refroidissement d'une phase liquide.
18. Représenter l'allure de la courbe de refroidissement obtenue pour un mélange de composition molaire en KCl égale à 20 %. Préciser les phénomènes se produisant dans les différents domaines de cette courbe.
19. Représenter, à la pression atmosphérique, le diagramme binaire solide-liquide du système binaire LiCl-KCl en précisant la nature des phases dans les différents domaines du diagramme.
20. Justifier l'utilisation d'un mélange LiCl-KCl binaire pour l'obtention de lithium par électrolyse.

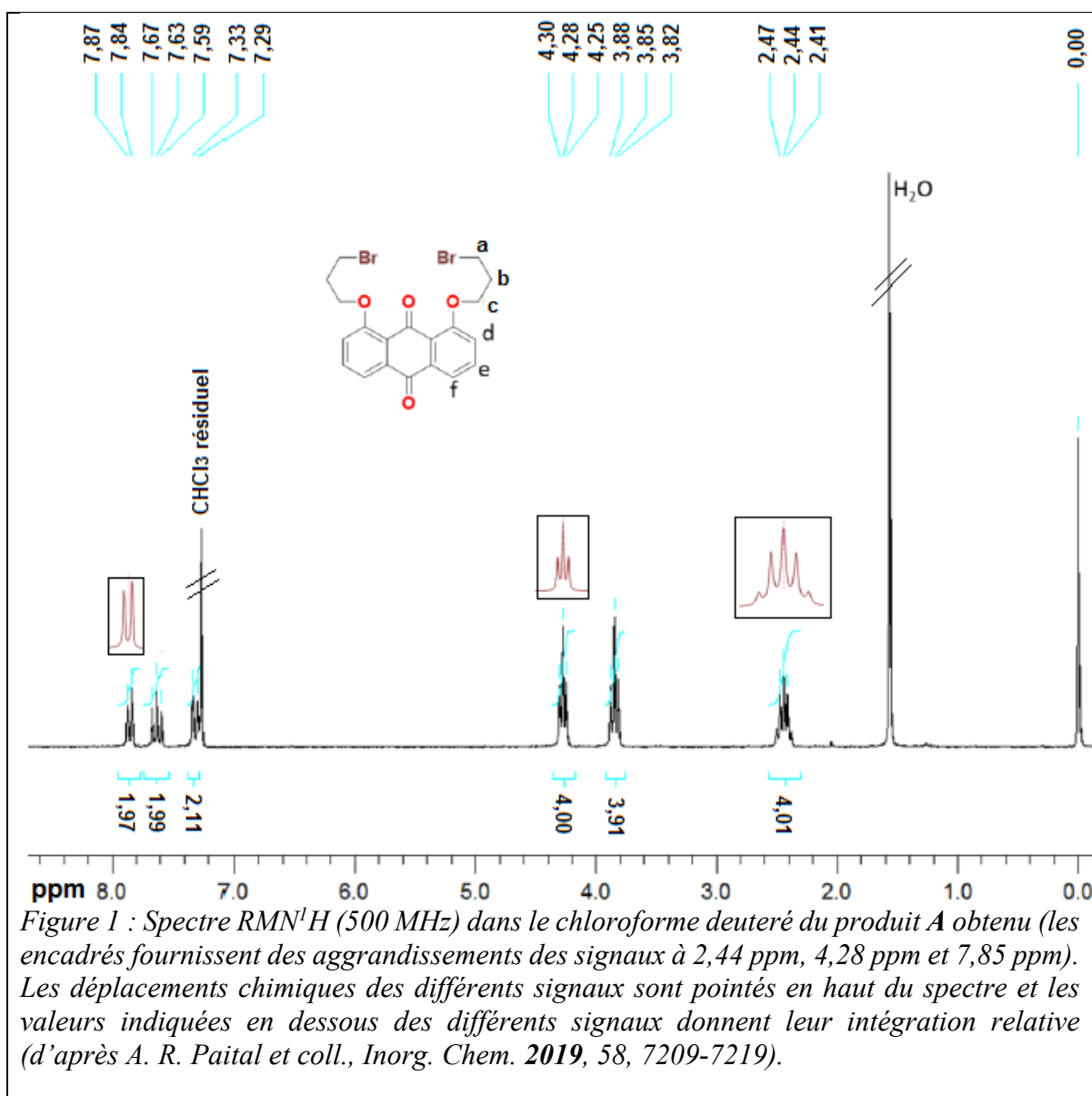
### D - De nouvelles molécules pour l'extraction des ions lithium

L'utilisation croissante d'accumulateurs incorporant du lithium métallique ou ionique rend nécessaire le recyclage de cette ressource et, parallèlement, le développement de nouvelles technologies pour extraire sélectivement le lithium de solutions. Une équipe indienne a récemment publié une étude portant sur la synthèse d'un macrocycle visant à complexer les ions lithium. Le schéma de synthèse et le protocole sont présentés document 4.

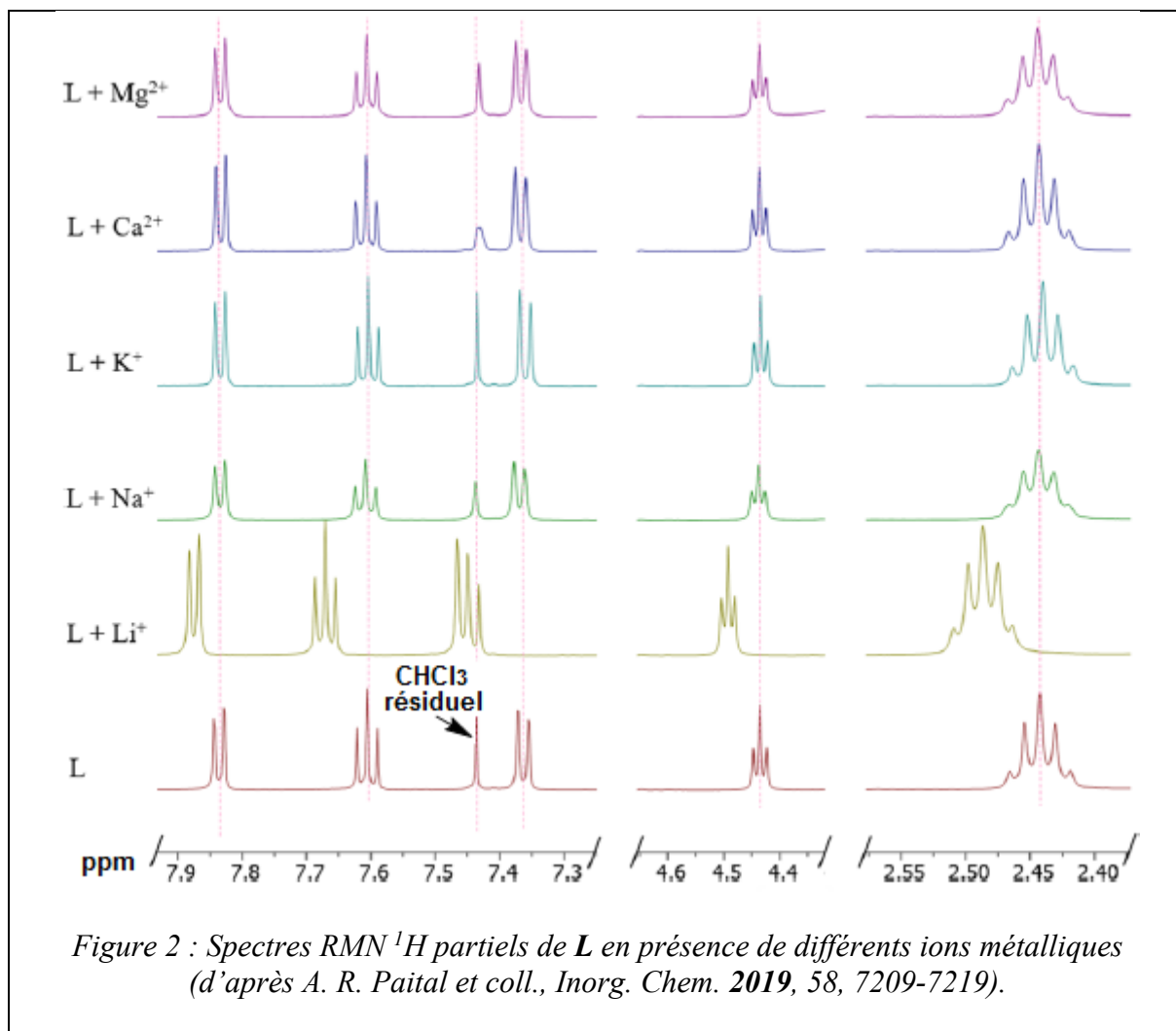
21. Préciser le matériel nécessaire pour réaliser les opérations suivantes du protocole de synthèse du macrocycle **L** : « *Then water was added, and the organic layer was extracted with chloroform, washed with water, dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and concentrated to give the crude product, which was purified by column chromatography using chloroform–n-hexane* ».
22. Expliquer le principe de la chromatographie sur colonne, technique basée sur les mêmes fondements que la chromatographie sur couche mince.
23. Indiquer le rôle du carbonate de potassium dans cette synthèse et écrire un schéma de Lewis pour l'ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.
24. Nommer le réactif halogéné utilisé dans cette synthèse. Proposer un mécanisme réactionnel pour la 1<sup>ère</sup> étape et justifier son choix.
25. Calculer le rendement global de la synthèse du macrocycle **L**.

Le spectre RMN<sup>1</sup>H (solvant CDCl<sub>3</sub>) de l'intermédiaire réactionnel **A** est présenté figure 1.

26. Attribuer les signaux, en précisant leur multiplicité, aux différents protons du composé **A**. Il est à noter que le réactif bromé utilisé présente deux signaux distincts vers 3,51 ppm et 2,29 ppm.



27. La figure 2 présente le spectre RMN <sup>1</sup>H partiel de **L** (0,012 mol.L<sup>-1</sup>) en présence de divers ions métalliques à la concentration de 0,025 mol.L<sup>-1</sup>. Analyser et conclure quant au potentiel de **L** pour l'extraction sélective du lithium.



## 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