

Préambule

Ce document est une proposition de correction d'épreuve du CAPES externe de physique-chimie. Il ne doit pas être considéré comme un modèle de copie à rendre mais plutôt comme une aide à la correction.

Il est possible que quelques erreurs se soient glissées dans cette version. Si vous pensez en avoir trouvé une, merci de me contacter via l'adresse phy-chim@laposte.net ou en flashant le QR-code suivant ;



Si vous appréciez la qualité de ce document vous pouvez me soutenir en effectuant un don en cliquant [ICI](#) ou en flashant le QR-code ci-dessous :



Ce document est mis à disposition gratuitement selon les termes de la Licence Creative Commons : Attribution – Pas d'utilisation commerciale – Partage dans les mêmes conditions 4.0 International.



Table des matières

2022 – SUJET ZÉRO – ÉPREUVE ÉCRITE DISCIPLINAIRE : LE RIBOSE ET LE LASER BLEU

Partie 1 – La ribose : structure et implication dans la chimie thérapeutique.....	3
I. Étude du ribose	
II. Hémissynthèse d'un antiviral à base de ribose, le Remdevisir	
Obtention de la molécule précurseur noté 2	
Dosage d'une solution de dibrome par spectrophotométrie.	
Étude cinétique d'une bromation modèle	
III. Étude spectroscopique de l'uridine, nucléoside de l'ARN humain	
Partie 2 – A la recherche du LASER bleu.....	12
I. Puits quantique de la diode	
Émission LASER	
Analogie avec les modes propres d'un puits quantique	
II. Une technique d'élaboration, l'épitaxie par jets moléculaires.	
Nécessité expérimentale d'une croissance en ultra-vide	
Étude de la thermique du bâti d'EJM	
III. Microscopie à force atomique	
Estimation de la constante de raideur k du ressort modélisant le levier	
Mode Tapping	
Mode contact résonnant	

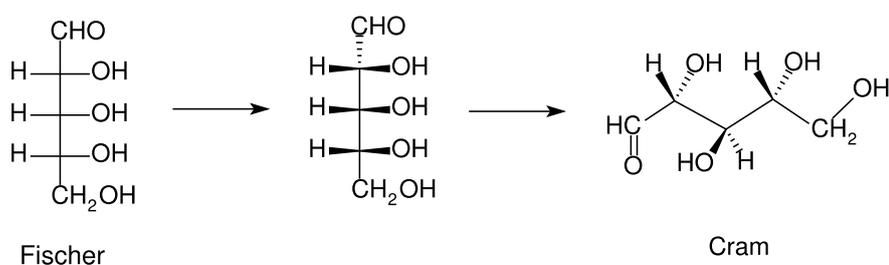
Partie 1 – La ribose : structure et implication dans la chimie thérapeutique

I. Étude du ribose

- Il s'agit de la représentation de Fischer. Le D signifie « dexter » c'est-à-dire que le dernier carbone asymétrique possède son substituant de plus haute priorité à droite.

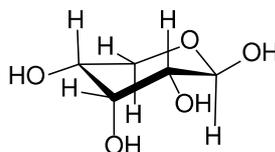
Remarque : En représentation de Fischer, le carbone le plus oxydé apparaît en haut et les carbones sont numérotés de haut en bas.

En représentation de Cram du D-Ribose est :



Remarque : En représentation de Fischer, le carbone le plus oxydé est placé « vers le fond » et apparaît en haut. Toutes les liaisons horizontales sont dirigées « vers le haut » c'est-à-dire vers l'observateur.

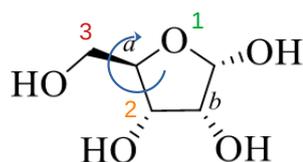
- Conformation chaise du β -D-ribopyranose :



- Les carbones (a) et (b) sont de configuration R.

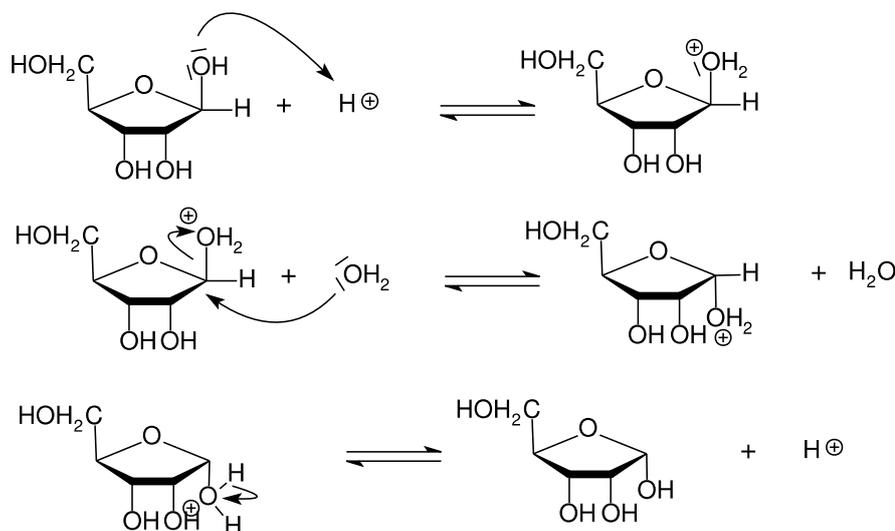
Pour le carbone (a) l'ordre de priorité est O > CH(OH)C > CH₂(OH) > H

Pour déterminer la configuration absolue du carbone (a), l'observation se fait dans l'axe de la liaison entre ce carbone et son substituant de plus basse priorité (H) : ici vers le fond.



Remarque : Les substituants du carbone asymétrique sont classés selon les règles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP). Un atome de numéro atomique Z élevé est prioritaire par rapport à un atome de numéro atomique inférieur. Si au 1^{er} rang de proximité deux atomes sont identiques, on procède récursivement pour les atomes de rang 2, de rang 3, ... jusqu'à lever l'égalité.

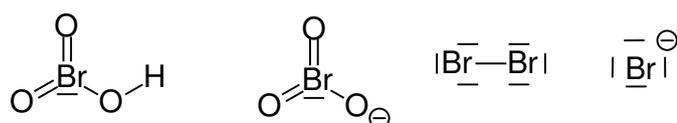
4.



II. Hémisynthèse d'un antiviral à base de ribose, le Remdevisir

Obtention de la molécule précurseur noté 2

5. Plus le potentiel E est élevé et plus l'élément brome est oxydé (nombre d'oxydation n.o élevé). Plus le pH est faible et plus l'espèce chimique H^+ est abondante. On donne les formules des différentes espèces chimiques (seuls les doublets non liants du brome apparaissent) contenant l'élément brome Br :



Les électronégativités s'ordonnent ainsi : $\chi(O) > \chi(Br) > \chi(H)$

On peut établir l'allure suivante pour le diagramme potentiel-pH :

n.o = +V	D : HBrO ₃	C : BrO ₃ ⁻
n.o = 0	B : Br ₂	/
n.o = -I	A : Br ⁻	

Remarque : pour déterminer un nombre d'oxydation, on considère que l'ensemble des électrons d'une liaison (éventuellement multiple) impliquant 2 atomes appartient à l'atome le plus électronégatif. Si pour un atome possédant m électrons de valence on compte $m-n$ électrons en appliquant la règle précédente et en incluant ses doublets non liants alors son nombre d'oxydation vaut $+n$.

Exemple : l'atome de brome possède 7 électrons de valence. Dans HBrO₃, en appliquant la règle précédente, le brome Br est entouré de 2 électrons (doublet non liant) les 5 autres étant impliqués dans des liaisons avec des atomes d'oxygène plus électronégatifs.

On obtient donc $no(\text{Br}) = 2 - 7 = +V$.

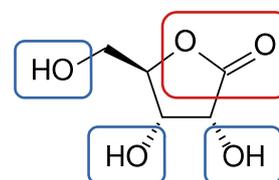
Les équations associées aux transformations sont :

- $2 \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2 e^-$
pour la frontière A/B indépendante du pH (ligne horizontale) avec $\Delta n.o = +I$
- $\text{Br}^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BrO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 e^-$
pour la frontière A/C dépendante du pH avec $\Delta n.o = +VI$
- $\text{Br}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{HBrO}_3 + 10 \text{H}^+ + 10 e^-$
pour B/D dépendante du pH avec $\Delta n.o = 10/2 = +V$
- $\text{Br}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{BrO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 e^-$
pour B/C dépendante du pH avec $\Delta n.o = 10/2 = +V$
- $\text{HBrO}_3 \rightleftharpoons \text{BrO}_3^- + \text{H}^+$ pour D/C à pH fixe (ligne verticale) avec $\Delta n.o = 0$

L'espèce chimique B n'est stable que pour $\text{pH} < 5,2$. Au-delà cette espèce chimique se dismute en C et A selon la réaction : $3 \text{Br}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 5 \text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6 \text{H}^+$

Ce type de diagramme n'est valable qu'à une concentration totale en espèces chimiques bromées donnée et il ne tient pas compte de la cinétique.

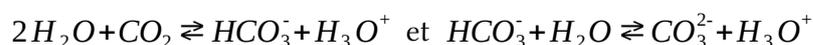
6. Dans la ribonolactone, on peut distinguer 3 groupes hydroxyle (fonction alcool) et 1 groupe ester (fonction ester) (voir ci-contre).



7. On suppose que seul l'hydrogénocarbonate influe sur le pH. On néglige l'effet de l'autoprotolyse de l'eau.

La dissolution de NaHCO₃ donne : $\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$

La réaction acide-base équilibrées impliquant les ions hydrogénocarbonate sont :



Pour chacune de ces réactions on peut écrire la relation de Henderson :

$$pH = pK_{a1} + \log\left(\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}\right) \text{ et } pH = pK_{a2} + \log\left(\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}\right)$$

$$\text{Soit } pH = \frac{1}{2} \times \left(pK_{a1} + pK_{a2} + \log\left(\frac{[CO_3^{2-}]}{[CO_2]}\right) \right) \quad (A)$$

La stœchiométrie des réactions donne $c(NaHCO_3) = [Na^+] = [HCO_3^-] + [CO_2] + [CO_3^{2-}]$ (B)

Et l'électroneutralité de la solution donne : $[Na^+] + [H_3O^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$ (C)

Pour un ampholyte le pH étant compris en pK_{a1} et pK_{a2} , on peut supposer que $[CO_2] \gg [H_3O^+]$ et $[CO_3^{2-}] \gg [OH^-]$ et en combinant les (B) et (C) on peut écrire :

$$[CO_2] = [CO_3^{2-}]$$

Finalement (A) devient : $pH = \frac{1}{2} \times (pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2} \times (6,4 + 10,3) = 8,35$

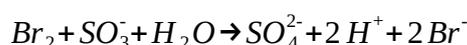
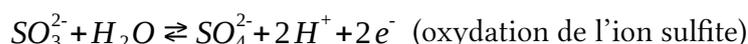
On obtient bien un pH compris entre les 2 pKa. La solution est légèrement basique.

En milieu acide on risquerait de favoriser des réactions parasites de substitution nucléophile en réalisant une activation électrophile des carbones portant les groupes hydroxyle de la ribonolactone.

8. Pour $pH > 5,2$, le dibrome devrait se dismuter. Ce n'est pas le cas car la solution reste orangée. Cela suggère que cette réaction de dismutation possède une cinétique très lente.
9. L'hydrogénosulfite de sodium est soluble dans l'eau : $NaHSO_3 \rightarrow Na^+ + HSO_3^-$

Pour $pH > 7,0$ c'est l'ion sulfite qui prédomine : $HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+$

Les ions sulfite réduisent les molécules de dibrome selon la réaction :



Cette réaction permet de neutraliser l'excédent de dibrome qui n'a pas réagi.

10. Le ribose est un réducteur, il est oxydé pour obtenir la ribonolactone qui est un oxydant.

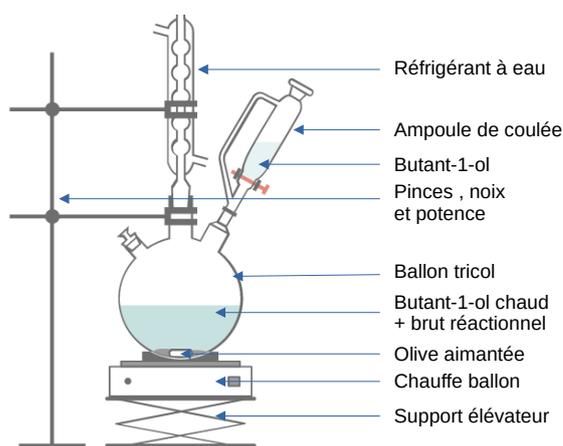
En effet l'un des carbones du ribose passe d'un état d'oxydation de +I à +III.

L'équation de réaction est :



11. La recristallisation permet de purifier un solide contenant des impuretés. Il faut choisir un solvant (butan-1-ol) dans lequel l'espèce chimique à purifier (ribonolactone) est faiblement soluble contrairement aux impuretés.

À l'aide d'un montage de chauffage à reflux on dissout le brut dans un minimum de solvant chaud. Celui-ci est ajouté lentement à l'aide

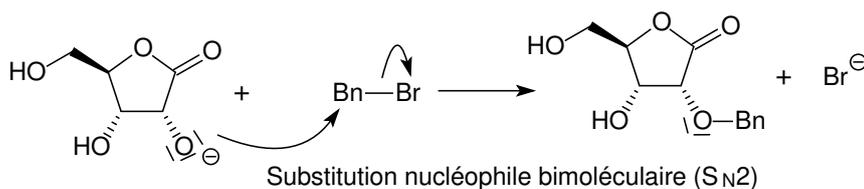
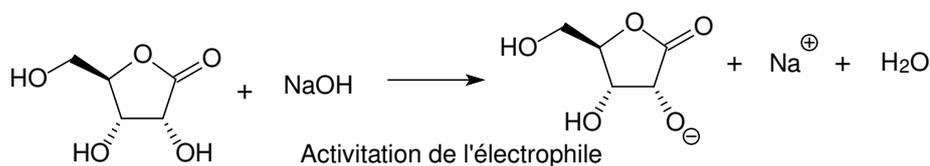


d'une ampoule de coulée. Lorsque la totalité du solide est dissout, on laisse refroidir lentement le mélange. Ensuite on filtre le tout pour récupérer le solide purifié. Le filtrat contient le solvant et les impuretés.

12. Le rendement vaut $r = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{max}}} = \frac{8,0}{66,7 \cdot 10^{-3} \times (5 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 5 \times 16,0)} = \frac{8,0}{9,9} = 81\%$

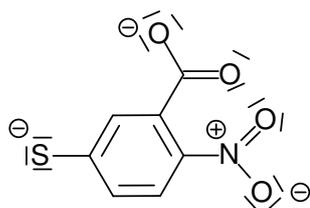
13. On peut réaliser une étherification de Williamson. Pour cela il faut un halogénure d'alkyle comme BnBr en présence d'une base forte comme NaOH dans un solvant aprotique comme le DMF. Il faut ensuite chauffer à reflux pendant quelques heures à une température de l'ordre de 50 °C.

14.

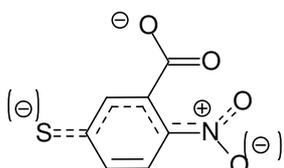
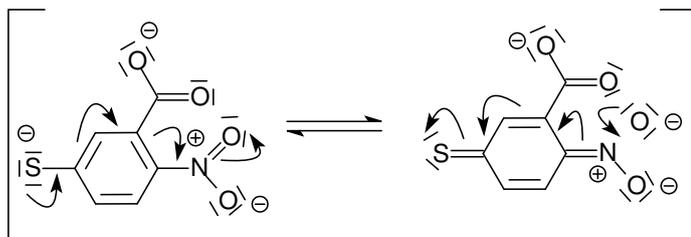


Dosage d'une solution de dibrome par spectrophotométrie.

15.

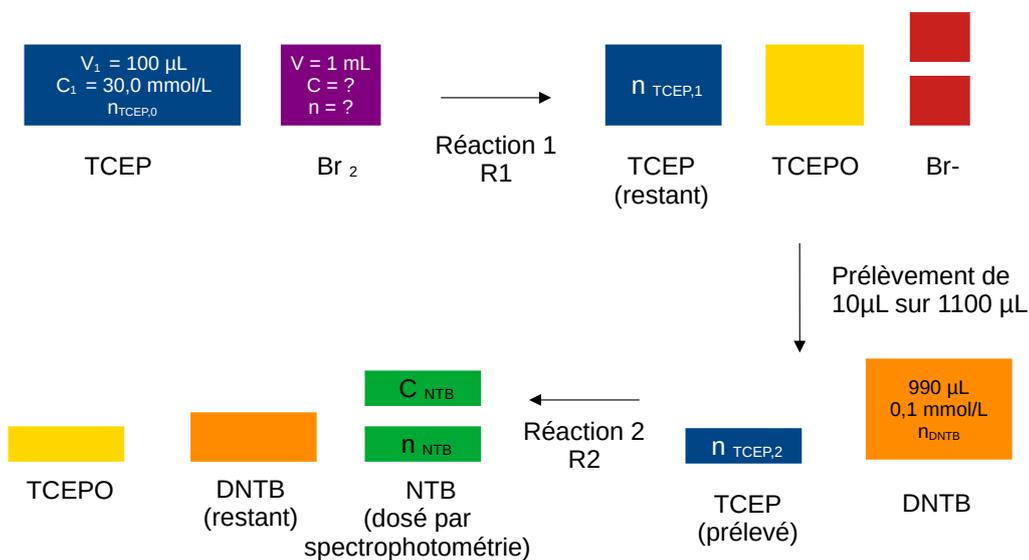


16.

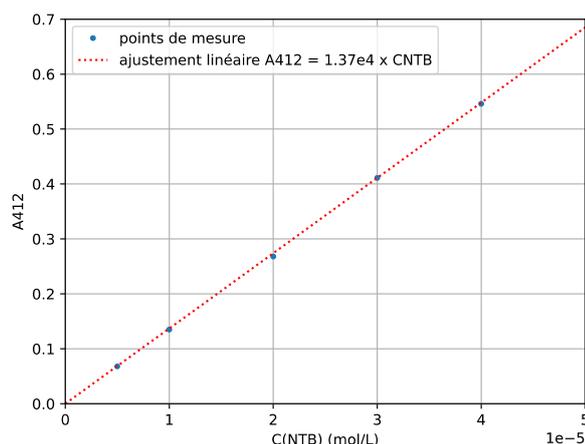


Le groupe thiol est le donneur (*push*), le groupe nitro est l'accepteur (*pull*).

17. La maximum d'absorption du NTB se situe à 412 nm donc la molécule de NTB absorbe essentiellement le violet. Elle apparaît donc jaune (couleur complémentaire du violet).
18. Principe du dosage : il s'agit d'un dosage du dibrome indirect (on dose le TCEP et pas directement le dibrome Br_2) en retour (le TCEP est introduit en excès). Cela permet d'obtenir une espèce chimique colorée (le NTB) dosable par spectrophotométrie et de s'affranchir du problème de cinétique lente de la réaction R1.



Une représentation graphique des données du document DC4 montre que la loi de Beer-Lambert est vérifiée. C'est-à-dire que l'absorbance de la solution de NTB est proportionnelle à la concentration en NTB : $A_{412} = k_{412} \times C_{\text{NTB}}$ (voir ci-dessous).



En effectuant une régression linéaire on obtient une valeur de $k_{412} = 1,37 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le mélange final du document DC5 a donc une concentration en NTB de :

$$C_{NTB} = \frac{A_{412}}{k_{412}} = \frac{0,543}{1,37 \cdot 10^4} = 3,96 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L (d'après DC5)}$$

Soit une quantité de matière en NTB dans les 1000 μL :

$$n_{NTB} = C_{NTB} \times V = 3,96 \cdot 10^{-5} \times 1000 \cdot 10^{-6} = 3,96 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$

Remarque : Cela est bien inférieur au double de $n_{DNTB} = 990 \cdot 10^{-6} \times 0,1 \cdot 10^{-3} = 9,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$ donc le DNTB était en excès et la totalité du TCEP restant a réagi.

Cela signifie que les 10 μL contenaient une quantité de matière initiale en TCEP de :

$$n_{TCEP,2} = \frac{1}{2} \times n_{NTB} = \frac{1}{2} \times 3,96 \cdot 10^{-8} = 1,98 \cdot 10^{-8} \text{ mol (d'après la stœchiométrie de R2)}$$

Et les 1,1 mL (1,00 mL + 100 μL) initiaux contenaient :

$$n_{TCEP,1} = \frac{1,1 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-6}} \times n_{TCEP,2} = \frac{1,1 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-6}} \times 1,98 \cdot 10^{-8} = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Or la solution initiale de TCEP contenait une quantité de :

$$n_{TCEP,0} = C_1 \times V = 30,0 \cdot 10^{-3} \times 100 \cdot 10^{-6} = 3,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

On en déduit que la quantité de TCEP qui a réagi avec le dibrome selon R1 est :

$$\Delta n_{TCEP} = n_{TCEP,0} - n_{TCEP,1} = 3,00 \cdot 10^{-6} - 2,20 \cdot 10^{-6} = 8,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

On en déduit la quantité de matière de dibrome initiale et la concentration associée :

$$n_{Br_2} = \Delta n_{TCEP} = 8,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol et } C = \frac{n_{Br_2}}{V} = \frac{8,00 \cdot 10^{-7}}{1,00 \cdot 10^{-3}} = 8,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Étude cinétique d'une bromation modèle

$$19. v_{disp} = - \frac{d[\text{méta-xylène}]}{dt}$$

20. $v_{disp} = v$ or $\frac{d[\text{méta-xylène}]}{dt} = 2 \times \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} \quad \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -\frac{k}{2} \times [\text{Br}_2]^m$

21. Le coefficient de corrélation entre la droite et les points de mesure est très proche de 1 ce qui signifie que le modèle linéaire choisi concorde avec les mesures (aux incertitudes de mesure près). De plus, les points de mesure se répartissent aléatoirement autour de la droite ce qui suggère que l'écart modèle-expérience est dû à des erreurs de mesure aléatoires et non à un mauvais choix de modèle.

22. D'après la modélisation on peut écrire que :

$$\underbrace{\ln\left(-\frac{dC}{dt} \times 10^3\right)}_y = a \times \underbrace{\ln C}_x + b \quad \text{avec } C = [\text{Br}_2]$$

Soit $\frac{dC}{dt} = -\frac{e^b}{10^3} \times C^a$.

Par identification avec l'expression de la question 20 on en déduit l'ordre partiel de la réaction par rapport au dibrome : $m = a = 1,53$.

Remarque : $e^{a+b} = e^a \times e^b$ et $e^{axb} = (e^a)^b$

23. D'après les questions 19, 20 et 22 on peut écrire :

$$C^{-1,53} \times dC = \frac{-k}{2} \cdot dt \quad \text{et par intégration} \quad \frac{C^{-0,53}}{0,53} = \frac{k}{2} \times t + A \quad \text{avec } A \text{ une constante d'intégration}$$

L'instant initial ($t = 0$ min) donne : $A = \frac{0,3335^{-0,53}}{0,53} = 3,38$.

Finalement on obtient : $C(t) = (0,265 \times k \times t + 1,79)^{-1,89}$ (avec $C = [\text{Br}_2]$)

Remarque : si $x^a = y$ alors $x = \sqrt[a]{y} = y^{1/a}$

24. Détermination de k, méthode n°1 :

D'après le tableau TC1 on sait que $C(t = 10 \text{ min}) = 0,1053 \text{ mol/L}$. En utilisant l'équation (A) :

$$0,1053 = (0,265 \times k \times 30 + 1,79)^{-1,89} \quad \text{ce qui donne : } k = 0,189 \text{ USI}$$

Détermination de k, méthode n°2 :

À l'instant initial la dérivée de (A) donne :

$$\begin{aligned} \left. \frac{dC}{dt} \right|_{t=0} &= 0,265 \times k \times (-1,89) \times (0,265 \times k \times 0 + 1,79)^{-2,89} \\ &= 0,265 \times k \times (-1,89) \times (0,265 \times k \times 0 + 1,79)^{-2,89} \\ &= -0,0931 \times k \end{aligned}$$

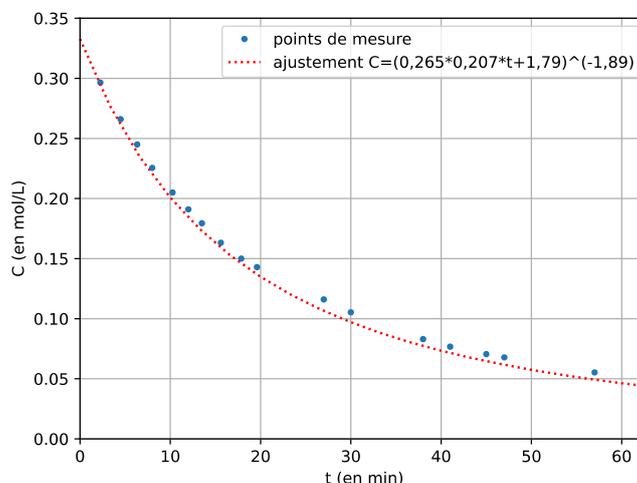
En utilisant le tableau TC1 : $-0,0931 \times k = -16,44 \cdot 10^3$ soit $k = 0,177 \text{ USI}$

Détermination de k, méthode n°3 (plus robuste) :

En identifiant les équations des questions 20 et 22 on avait $\frac{-e^b}{10^3} = \frac{-k}{2}$ soit :

$$k = \frac{2 \times e^b}{10^3} = \frac{2 \times e^{4,64}}{10^3} = 0,207 \text{ USI}$$

Remarque : le graphique ci-dessous montre que le modèle obtenu est en adéquation avec les valeurs mesurées.



III. Étude spectroscopique de l'uridine, nucléoside de l'ARN humain

25. L'hydrogène H₂ subit les effets électroattracteurs des atomes d'oxygène O₁ et d'azote N₆ via le carbone sur lequel ils sont fixés. Cet hydrogène est donc déblindé et il subit d'autant plus l'effet du champ magnétique de l'appareil RMN d'où un déplacement chimique plus élevé.
26. La molécule ne présente pas d'axe ou de centre de symétrie. Chaque hydrogène possède donc un environnement électronique différent.

Les hydrogènes H₂ et H₁₁ possèdent un voisin, ils devraient donner chacun un doublet.

H₃ possède 2 voisins non équivalents. Il devrait donner un doublet de doublet.

Remarque : Règle de (n+1)-uplet

On considère qu'un hydrogène couplé à n hydrogènes voisins équivalents donne naissance à un (n+1)-uplet. On considère qu'il y a couplage à travers les atomes de carbone mais pas à travers les hétéroatomes (O, N, ...)

27. On donne les observations dans le tableau ci-dessous :

	Multiplicité observée	Déplacement chimique (ppm)	Couplages (Hz)
H ₂	doublet	5,81	4,5
H ₃	triplet	4,25	4,89
H ₁₁	doublet	5,79	8,16

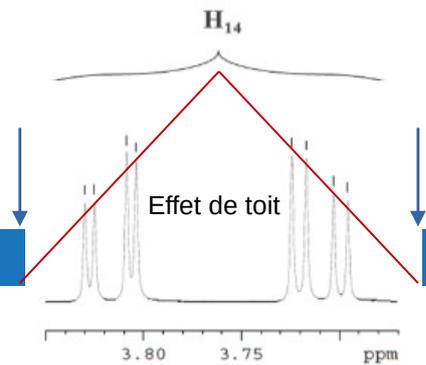
H₁₁ et H₂ donnent des doublets comme prévu à la question 27.

H₃ donne un triplet au lieu du doublet de doublet attendu. Cela suggère de H₂ et H₄ se comportent comme 2 voisins équivalents.

Le couplage entre H₁₀ et H₁₁ est plus fort qu'entre H₂ et H₃ car les premiers sont reliés par une liaison double tandis que les derniers sont reliés par une liaison simple.

$$28. \frac{|v_{14a} - v_{14b}|}{J_{14ab}} = \frac{|2290,75 - 2226,48|}{13,0} = 4,94$$

$\Delta\nu < 10J$, on est dans le cas d'un couplage fort. Des effets d'ordre 2 apparaissent et les intensités des pics s'éloignent de celles prévues par le triangle de Pascal. Les pics de fréquences extrêmes sont moins intenses.



Partie 2 – A la recherche du LASER bleu

I. Puits quantique de la diode

Émission LASER

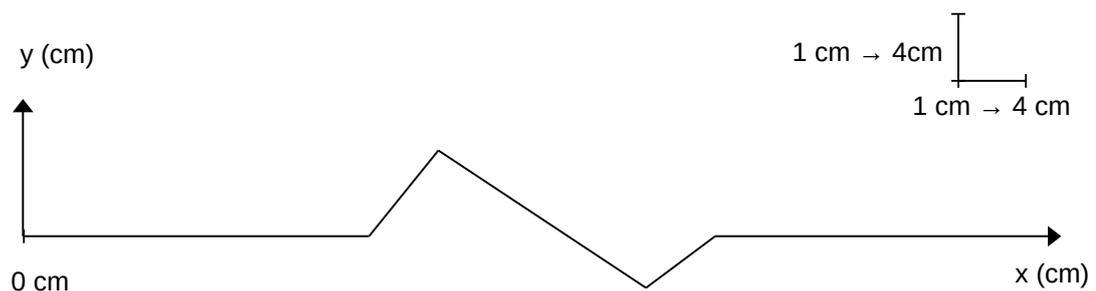
1. La relation de Planck-Einstein s'écrit : $\Delta E = h \times \frac{c}{\lambda}$

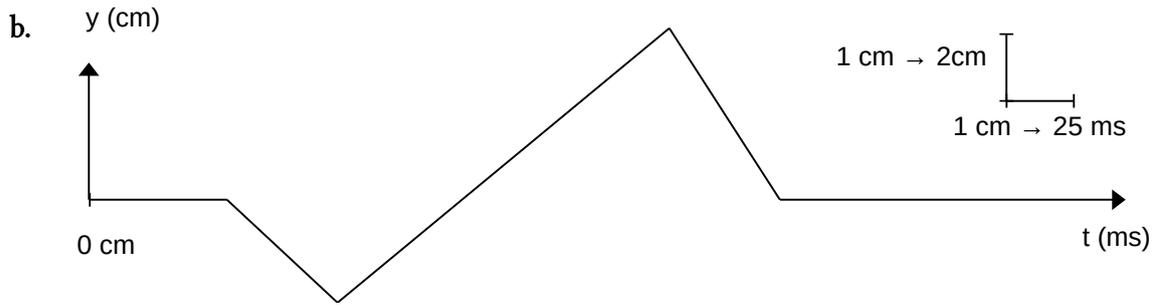
$$\text{Ici on obtient : } \Delta E_{\text{violet}} = 6,62 \cdot 10^{-34} \times \frac{3,0 \cdot 10^8}{390 \cdot 10^{-9}} = 5,1 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{Soit en électron-volt : } \Delta E_{\text{violet}} = \frac{5,1 \cdot 10^{-19}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 3,2 \text{ eV}$$

$$\text{Pour le bleu on obtient : } \Delta E_{\text{bleu}} = 6,62 \cdot 10^{-34} \times \frac{3,0 \cdot 10^8}{450 \cdot 10^{-9}} = 4,4 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2,8 \text{ eV}$$

2. a.





c. Il s'agit bien de la propagation d'une perturbation sans déplacement global de matière avec une célérité c . Un point placé à une distance d va subir la perturbation avec un retard $\tau = d/c$.

3. a. Les conditions aux limites $y(0, t) = y(L, t) = 0 \text{ m} \quad \forall t$ imposent :

- $\Phi = 0 \text{ rad}$
- $\sin(k_n \times L) = 0$ soit $k_n \times L = n \times \pi$ soit $k_n = \frac{n \times \pi}{L}$

b. En appliquant l'équation de d'Alembert à $y(x, t) = A \times \sin(k_n \cdot x) \times \cos(\omega_n \cdot t)$ on obtient :

$$\left(-A \times k_n^2 \times \sin(k_n \cdot x) \times \cos(\omega_n \cdot t)\right) - \frac{1}{v^2} \times \left(-A \times \sin(k_n \cdot x) \times \omega_n^2 \cos(\omega_n \cdot t)\right) = 0$$

Après simplification on obtient : $k_n = \frac{\omega_n}{v}$

c. On en déduit les fréquences propres : $f_n = \frac{\omega_n}{2\pi} = \frac{k_n \cdot v}{2 \cdot \pi} = \frac{n \cdot v}{2 \cdot L}$

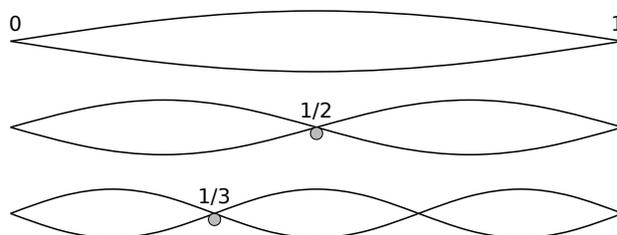
Puis les longueurs d'ondes correspondantes : $\lambda_n = \frac{2 \cdot \pi}{k_n} = \frac{2 \cdot L}{n}$

On retrouve les modes propres d'une onde stationnaire pour une corde fixe aux extrémités.

4. a. b. En appliquant la formule précédente : $\lambda_1 = 2L$, $\lambda_2 = L$ et $\lambda_3 = 2L/3$.

On représente ci-dessous les harmoniques à deux instants différents pour $n = 1, 2, 3$.

La longueur totale vaut L .



c. Les nœuds sont les abscisses où l'amplitude de l'onde est nulle à chaque instant, les ventres, celles où elle est maximale.

Pour $n=3$ il faut résoudre :

- $A \times \sin\left(\frac{3 \cdot \pi}{L} \cdot x_i\right) = 0 \text{ m}$ pour les nœuds soit $\frac{3 \cdot \pi}{L} \cdot x_i = i \times \pi$

On obtient 4 nœuds : $x_i = \frac{i \times L}{3}$ avec $i \in [0, 1, 2, 3]$

- $\sin\left(\frac{3 \cdot \pi}{L} \cdot x_i\right) = 1$ pour les ventres soit $\frac{3 \cdot \pi}{L} \cdot x_i = (2i+1) \times \frac{\pi}{2}$

On obtient 3 ventres : $x_i = (2i+1) \times \frac{L}{6}$ avec $i \in [0, 1, 2]$

Analogie avec les modes propres d'un puits quantique

5. a. L'énergie de l'électron dans le puits vaut $E = E_c + V = \frac{p^2}{2m} + 0$

L'impulsion p est donnée par la relation de De Broglie : $p = \frac{h}{\lambda}$

Finalement, en utilisant le résultat de la question 3.c, on trouve que l'énergie de l'électron

dans le puits est quantifiée et vaut : $E = \frac{h^2}{2 \cdot \lambda^2 \cdot m} = \frac{n^2 \cdot h^2}{8 \cdot L^2 \cdot m}$

b. Pour la transition $2 \rightarrow 1$, l'énergie du photon émis vaut :

$$\Delta E = \frac{h^2}{8 \cdot L^2 \cdot m} \times (2^2 - 1^2) = \frac{3 \cdot h^2}{8 \cdot L^2 \cdot m} = \frac{3 \times (6,62 \cdot 10^{-34})^2}{8 \times (5,0 \cdot 10^{-9})^2 \times 0,016 \times 9,1 \cdot 10^{-31}} = 4,5 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Sa longueur d'onde vaut : $\lambda = \frac{h \times c}{E} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \times 3,0 \cdot 10^8}{4,5 \cdot 10^{-19}} = 4,4 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 440 \text{ nm}$

Et sa fréquence vaut : $f = \frac{E}{h} = \frac{4,5 \cdot 10^{-19}}{6,62 \cdot 10^{-34}} = 6,8 \cdot 10^{14} \text{ Hz} = 680 \text{ THz}$

La valeur de longueur d'onde correspond bien à une émission de lumière dans le bleu-violet.

II. Une technique d'élaboration, l'épithaxie par jets moléculaires.

Nécessité expérimentale d'une croissance en ultra-vide

6. a. Plus la densité volumique de particule est élevée et plus la probabilité d'une collision entre une molécule du jet et le gaz environnant est importante. D'où un parcours moyen inversement proportionnel à la densité volumique en particule.

b. La loi des gaz parfait donne : $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ou bien $P \cdot V = N \cdot k_B \cdot T$

Avec $R = N_A \cdot k_B$ la constante des gaz parfaits et $n = N / N_A$ la quantité de matière de gaz.

On en déduit : $\bar{n} = \frac{N}{V} = \frac{P}{k_B \cdot T}$

7. a. Dans le modèle des gaz parfaits on a : $l = \frac{A}{\bar{n}} = \frac{A \cdot k_B \cdot T}{P}$

À température constante, le libre parcours moyen l est donc inversement proportionnel à la pression P : $l \times P = C$ (avec C une constante). Ceci est confirmé par les données de TP1.

Finalement on peut écrire : $l_1 \times P_1 = l_2 \times P_2$ avec l_2 et P_2 des valeurs prises dans le tableau et P_1 la pression maximale permettant d'obtenir un libre parcours moyen de $l_1 = 1$ m.

$$P_1 = \frac{l_2 \times P_2}{l_1} = \frac{7,8 \cdot 10^{-5} \times 1}{1} = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ Torr} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ Pa} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ bar} \text{ au maximum}$$

La densité particulaire correspondante vaut :

$$\bar{n} = \frac{P}{k_B \cdot T} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{1,38 \cdot 10^{-23} \times (273 + 20)} = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3} \text{ au maximum}$$

b. Comme le libre parcours moyen, le temps de dépôt τ est inversement proportionnel à la

pression P : $\tau_1 \times P_1 = \tau_2 \times P_2$ soit $P_1 = \frac{\tau_2 \times P_2}{\tau_1}$

Pour un temps de dépôt de 1 s (1 monocouche/s) :

$$P_1 = \frac{2,9 \cdot 10^{-5} \times 1}{1} = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ Torr} = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \text{ (minimum)}$$

Pour un temps de dépôt de 100 s (0,01 monocouche/s) :

$$P_1 = \frac{2,9 \cdot 10^{-5} \times 100}{1} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ Torr} = 0,39 \text{ Pa} \text{ (maximum)}$$

c. Cette pression de 10^{-9} Torr ($\sim 10^{-7}$ Pa $\sim 10^{-12}$ bar) est du même ordre de grandeur que la pression régnant dans un accélérateur de particule. Il faut des pompes (turbomoléculaires) très performantes pour atteindre et maintenir cette valeur.

Étude de la thermique du bâti d'EJM

8. Les trois modes de transferts thermiques sont :

- par rayonnement (rayonnement infrarouge, lumière, ...)
- par convection (vents, courants marins, ...)
- par conduction (contact entre 2 corps de températures différentes, ...)

9. La loi de Fourier s'écrit : $\vec{j}_Q = -\lambda \cdot \vec{grad} T$ avec :

- \vec{j}_Q le vecteur de flux thermique (en W/m^2)
- λ le coefficient de conductivité thermique (en $W/m/K$)
- T la température (en K)

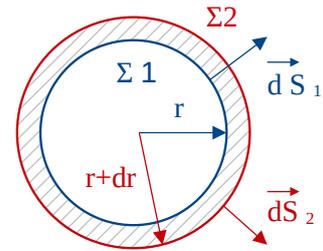
Cette loi montre que le flux thermique par conduction à travers une paroi est d'autant plus important que la conductivité du matériau est élevée et que la différence de température de part et d'autre de la paroi est importante.

10. La variation d'énergie interne de l'élément d'isolant de volume dV et de masse dm vaut :

$$dU = dm \cdot c \cdot dT = \rho \cdot \underbrace{4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot dr}_{dV} \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot dt$$

Cette variation d'énergie interne est due au flux thermique résultant :

$$\begin{aligned} \Phi_{\Sigma 1} + \Phi_{\Sigma 2} &= \iint_{\Sigma 1} \vec{j}_Q(r) \cdot d\vec{S}_1 + \iint_{\Sigma 2} \vec{j}_Q(r+dr) \cdot d\vec{S}_2 \\ &= j_Q(r) \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 - j_Q(r+dr) \cdot 4 \cdot \pi \cdot (r+dr)^2 \\ &= -4 \cdot \pi \cdot [(r+dr)^2 \cdot j_Q(r+dr) - r^2 \cdot j_Q(r)] \\ &= -4 \cdot \pi \cdot \frac{\partial (r^2 \cdot j_Q)}{\partial r} \cdot dr \end{aligned}$$



Or en coordonnées sphériques la loi de Fourier donne

$$\vec{j}_Q(r, \theta, \varphi, t) = -\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \vec{u}_r$$

Finalement l'égalité $dU = (\Phi_{\Sigma 1} + \Phi_{\Sigma 2}) \cdot dt$ donne $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho \cdot c} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r^2 \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right)$

Avec $[D] = \frac{[\lambda]}{[\rho] \cdot [c]} = (W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}) \cdot (kg^{-1} \cdot m^3) \cdot (J^{-1} \cdot kg \cdot K) = W \cdot m^2 \cdot J^{-1} = m^2 \cdot s^{-1}$

Remarque : On retrouve l'équation de la chaleur $\frac{\partial T}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 T$ avec ∇^2 le laplacien.

11. En régime permanent $\frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = 0$ et on obtient $\frac{\partial}{\partial r} \cdot \left(r^2 \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0$

Par intégrations on obtient : $r^2 \cdot \frac{\partial T}{\partial r} = -\alpha$ puis $T(r) = \frac{\alpha}{r} + \beta$ avec α et β des constantes.

Les conditions aux limites donnent : $T_i = \frac{\alpha}{R} + \beta$ (A) et $T_e = \frac{\alpha}{R+e} + \beta$ (B).

Finalement :

- (A) - (B) donne $T_i - T_e = \alpha \cdot \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R+e} \right) = \alpha \cdot \left(\frac{e}{R(R+e)} \right)$ soit $\alpha = (T_i - T_e) \cdot \frac{R(R+e)}{e}$
- $R(A) - (R+e)(B)$ donne $R \cdot T_i - (R+e) \cdot T_e = -e \cdot \beta$ soit $\beta = \left(1 + \frac{R}{e} \right) \cdot T_e - \frac{R}{e} \cdot T_i$.

12. a. Le flux thermique total (en W) à travers la sphère vaut :

$$\Phi_{th} = \iint_{\theta, \varphi} \vec{j}_Q \cdot d\vec{S} = \iint_{\theta, \varphi} (-\lambda \text{grad } T) \cdot (dS \cdot \vec{u}_r)$$

En coordonnées sphériques le gradient s'écrit $\text{grad } T = \frac{\partial T}{\partial r} \vec{u}_r + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial \theta} \vec{u}_\theta + \frac{1}{r \cdot \sin \theta} \cdot \frac{\partial T}{\partial \varphi} \vec{u}_\varphi$.

Et l'élément de surface : $dS = r \cdot d\theta \times r \cdot \sin \theta \cdot d\varphi$

On en déduit : $\Phi_{th} = -\lambda \cdot r^2 \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \times \int_0^\pi \sin \theta \cdot d\theta \times \int_0^{2\pi} d\varphi = -\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 = -\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \cdot S_{sphère}$

b. En régime permanent, les températures sont indépendantes du temps donc le flux également : il est constant.

c. La loi d'Ohm locale s'écrit $\vec{j} = -\sigma \cdot \vec{grad} V$ à comparer à la loi de Fourier $\vec{j}_Q = -\lambda \cdot \vec{grad} T$

Une intégration sur la longueur l ou épaisseur e du matériau résistant donne :

$$j \cdot l = -\sigma \cdot (V_B - V_A) \text{ soit } \frac{i}{S} \cdot l = \sigma \cdot U_{AB} \text{ soit } R_{elec} = \frac{U_{AB}}{i} = \frac{l}{\sigma \cdot S}$$

$$j_Q \cdot e = -\lambda \cdot (T_e - T_i) \text{ soit } \frac{\Phi}{S} \cdot e = \lambda \cdot \Delta T \text{ soit } R_{th} = \frac{\Delta T}{\Phi} = \frac{e}{\lambda \cdot S}$$

On a donc les équivalences suivantes :

En électricité	Équivalent thermique
Tension (différence de potentiel électrique) $V_B - V_A$	Différence de température $T_i - T_e$
Intensité électrique i	Flux thermique Φ
Conductivité électrique σ	Conductivité thermique λ

d. La résistance thermique est d'autant plus importante que l'épaisseur e d'isolant est importante. À l'inverse elle diminue lorsque la surface d'isolant S ou sa conductivité thermique λ augmente.

Dans la limite $e \ll \lambda$ on obtient $R_{th} = \frac{e}{\lambda \cdot 4 \cdot \pi \cdot R^2} = \frac{e}{\lambda \cdot S_{sphère}}$ conforme au résultat précédent.

13. Le transfert thermique se fait de l'extérieur du bâti à température ambiante vers l'intérieur. L'azote liquide, en se vaporisant, absorbe ce flux thermique Φ et maintient la température intérieure au niveau de celle d'ébullition de l'azote (77 K).

III. Microscopie à force atomique

Estimation de la constante de raideur k du ressort modélisant le levier

14. Méthode n°1 : en statique

- Mesurer la longueur à vide l_0 du ressort.
- Fixer une masse marquée m à son extrémité
- Mesurer la nouvelle longueur l du ressort.
- En déduire la constante de raideur k du ressort $k = \frac{m \times g}{l - l_0}$

→ Variante : Réaliser les mesures de l pour différentes masses marquées. Représenter la graphique $m \cdot g = f(l)$. Évaluer le coefficient directeur : c'est k.

Méthode n°2 : en dynamique

- Fixer une masse marquée m à l'extrémité du ressort.
- L'écarter de sa position d'équilibre verticalement et lâcher la masse.
- Mesurer la durée Δt correspondant à 10 oscillations, en déduire la période $T_0 = \Delta t/10$
- En déduire la constante de raideur $k = \frac{(2\pi)^2 \cdot m}{T_0^2}$

Remarque : démonstration de la formule précédente

La 2^e loi de Newton appliquée à la masse dans le référentiel terrestre donne $\vec{P} + \vec{F}_{\text{ressort}} = m \cdot \vec{a}$

Une projection sur l'axe Oz vertical vers le haut donne : $\ddot{z} - \frac{k}{m} \cdot z + g + \frac{k}{m} \cdot l_0 = 0$

La solution de cette équation différentielle est : $z(t) = A \cdot \cos(\omega_0 \cdot t) + B$ avec $B = mg/k + l_0$ la position d'équilibre statique et $A = z(t=0) - B$ l'amplitude des oscillations et $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ la pulsation propre.

On en déduit $T_0 = \frac{1}{f_0} = \frac{2\pi}{\omega_0} = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{m}{k}}$ soit $k = m \cdot \frac{(2\pi)^2}{T_0^2}$

On mesure généralement des élongations statiques de l'ordre de 10 cm pour des masses d'environ 10 g et des périodes de l'ordre de 0,5 s en dynamique.

Donc $k = 10 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{(2\pi)^2}{0,5^2} \approx 1 \text{ N/m}$ ou $k = \frac{10 \cdot 10^{-3} \times 9,81}{10 \cdot 10^{-2}} \approx 1 \text{ N/m}$

Mode Tapping

15. La 2^e loi de Newton appliquée à la pointe dans le référentiel terrestre donne :

$$\underbrace{F_m \cdot \cos(\omega t)}_{\text{excitation}} - \underbrace{\alpha \cdot \frac{dz}{dt}}_{\text{frottements fluide}} + \underbrace{F_{\text{int}}(z)}_{\text{interaction pointe-surface}} = m_0 \cdot \frac{d^2 z}{dt^2}$$

On obtient alors l'expression demandée en posant $A = F_m/m_0$, $\gamma = \alpha/m_0$ et $\omega_0 = \sqrt{k/m}$.

16. En notation complexe on obtient : $\dot{z}(t) = j\omega \cdot z(t)$, $\ddot{z}(t) = -\omega^2 \cdot z(t)$ et $\cos(\omega t) \rightarrow e^{j\omega t}$.

L'équation différentielle permet d'obtenir :

$$\frac{Z_m}{2\gamma\omega \cdot j + \omega_0^2 - \omega^2} = \frac{A}{\sqrt{(2\gamma\omega)^2 + (\omega_0^2 - \omega^2)^2}}$$

Remarque : la norme d'une fraction complexe vaut $\left| \frac{a}{b} \right| = \frac{|a|}{|b|}$ et $|c + id| = \sqrt{c^2 + d^2}$ d'après le théorème de Pythagore.

17. La résonance est obtenue lorsque l'amplitude Z_m des oscillations est maximale.

On cherche donc la valeur de la pulsation ω permettant de minimiser le numérateur \sqrt{N} de l'expression précédente.

$$\frac{dN}{d\omega} = 4\omega^3 \times \left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2} + 2 \frac{\gamma^2}{\omega^2} \right)$$

En régime d'amortissement faible $\gamma \ll \omega$ on cherche à obtenir $\frac{dN}{d\omega} = 0$. Cela correspond au minimum de \sqrt{N} donc au maximum de l'amplitude Z_m . Ceci est réalisé pour $\omega = \omega_0$ soit $\frac{\omega}{\omega_0} = 1$ comme sur la figure FP14.

Il y a donc résonance lorsque le système {levier+pointe} est excité sur sa pulsation propre et dans ce cas l'amplitude des oscillations atteint $Z_m = \frac{A}{2\gamma\omega}$.

- 18. L'interaction entre la pointe et la surface fait diminuer la pulsation de résonance.
- 19. La pulsation de résonance ω_0 s'éloigne de la pulsation d'excitation ω_D . Ainsi l'amplitude de vibration s'en trouve diminuée d'une valeur notée Δ sur la figure FP15.

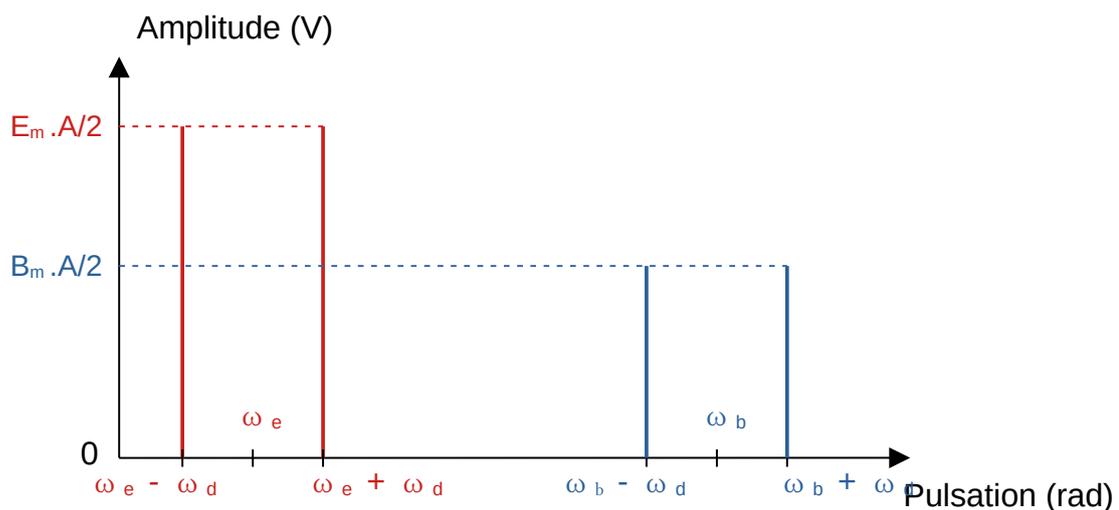
Mode contact résonnant

20. $v_m(t) = v_e(t) \times v_d(t) = E_m \cos(\omega_e t + \varphi) \cdot A \cos(\omega_d t) + B_m \cos(\omega_b t + \psi) \cdot A \cos(\omega_d t)$

Pour obtenir le spectre de ce signal il faut le décomposer en une somme de signaux purs.

$$v_m(t) = \frac{E_m \cdot A}{2} [\cos((\omega_e - \omega_d)t + \varphi) + \cos((\omega_e + \omega_d)t + \varphi)] + \frac{B_m \cdot A}{2} [\cos((\omega_b - \omega_d)t + \psi) \cos((\omega_b + \omega_d)t + \psi)]$$

On obtient le spectre suivant :



- 21. Il faut éliminer les signaux dus au bruit et centrés autour de la pulsation ω_b . Cela peut être fait à l'aide d'un filtre passe bas de pulsation de coupure de l'ordre de ω_e .
- 22. On peut utiliser le filtre RC série ci-contre.

La fonction de transfert de ce filtre vaut :

$$\underline{H} = \frac{\underline{U}_s}{\underline{U}_e} = \frac{\underline{Z}_C}{\underline{Z}_R + \underline{Z}_C} = \frac{1/jC\omega}{R + 1/jC\omega} = \frac{1}{jRC\omega + 1}$$

Soit $H = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^2}}$ avec $\omega_c = 1/(RC)$ la pulsation de

coupure à -3dB du filtre.

23. a. Le balayage se fait sur une plage de 0 à 1600 kHz.

b. Il faut prendre $\omega_d = 500$ kHz pour obtenir un signal de basse pulsation $\omega_e - \omega_d$ en sortie du multiplieur et qui pourra passer le filtre passe bas.

c. La fréquence de coupure du filtre passe-bas vaut $f_c = \frac{\omega_c}{2\pi} = \frac{1}{2\pi RC}$

Prenons une résistance $R = 1,0 \Omega$. Dans ce cas il faut prendre un condensateur de capacité :

$$C = \frac{1}{2\pi R f_c} = \frac{1}{2\pi \times 1 \times 10.10^3} = 16.10^{-6} F = 16 \mu F$$

