

Devoirs surveillé n° 4 8h00 – 12h00 4 heures

Calculatrices NON autorisées

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

Toutes les interprétations seront comptabilisées

Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

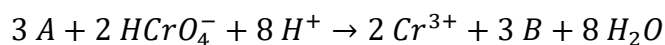
RAPPEL DES CONSIGNES

- Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.
- Ne pas utiliser de correcteur.
- Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.

Le devoir se compose de 3 problèmes indépendants.

1^{er} problème : étude cinétique mettant en jeu un composé du chrome

On se propose de réaliser l'étude cinétique de l'oxydation du propan-2-ol par le dichromate en milieu acide. En solution aqueuse acide, l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ se transforme en $HCrO_4^-$. C'est ce dernier qui oxyde le propan-2-ol (noté A) en propanone (notée B) selon la réaction :



La température est constante et de 40 °C. Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux 1 et 2. Les graphes utiles sont donnés en fin de partie (les concentrations sont en mol.L⁻¹ pour le tracé des graphes).

On notera dans le tableau d'avancement : $a = [A]_0$, $b = [HCrO_4^-]_0$, $2x = [Cr^{3+}]$

Tableau 1 : $a = 0,080$ mol.L⁻¹, $b = 1,08 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $[H^+]_{0,1} = 0,270$ mol.L⁻¹

t (min)	0	20	40	60	80
$[HCrO_4^-]$ (10^{-4} mol.L ⁻¹)	10,8	6,71	4,17	2,59	1,61

Tableau 2 : $a' = 15 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $b' = 10 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $[H^+]_{0,2} = 0,405$ mol.L⁻¹

t (min)	0	40	160	270	450
$[Cr^{3+}]$ (10^{-3} mol.L ⁻¹)	0	2,87	6,16	7,31	8,19

1. Donner l'expression générale de la loi de vitesse (on appellera α , β et γ les ordres partiels respectifs de A , $HCrO_4^-$ et H^+).

Exploitation du tableau 1 et de la figure 1

2. Montrer que l'expression de la vitesse de la réaction se met sous une forme simplifiée. On notera k_1 la constante de vitesse apparente de la réaction.
3. Donner la définition de la vitesse utile dans ce cas. Montrer alors que $\beta = 1$ et calculer la constante de vitesse apparente de la réaction k_1 .

Exploitation du tableau 2 et de la figure 2

4. Montrer que l'expression de la vitesse de la réaction se met sous une forme simplifiée.
5. Quelle relation existe-t-il entre certaines conditions initiales ? Montrer que la vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v = k_2 [HCrO_4^-]^{\alpha+1}$$

où k_2 est la constante de vitesse apparente de la réaction dont on donnera l'expression.

6. Montrer alors que $\alpha = 1$ et calculer la constante de vitesse apparente de la réaction k_2 . Pour cela, on établira la relation suivante :

$$\frac{1}{b' - [Cr^{3+}]} - \frac{1}{b'} = 2 k_2 t$$

7. Expliquer comment, à partir des résultats précédents, on peut déterminer l'ordre partiel γ . On trouve $\gamma = 2$. Expliquer comment déterminer la valeur de la constante de vitesse. On ne demande pas l'application numérique mais seulement de préciser l'unité de la constante de vitesse.

$$\ln([HCrO_4^-]) = f(t)$$

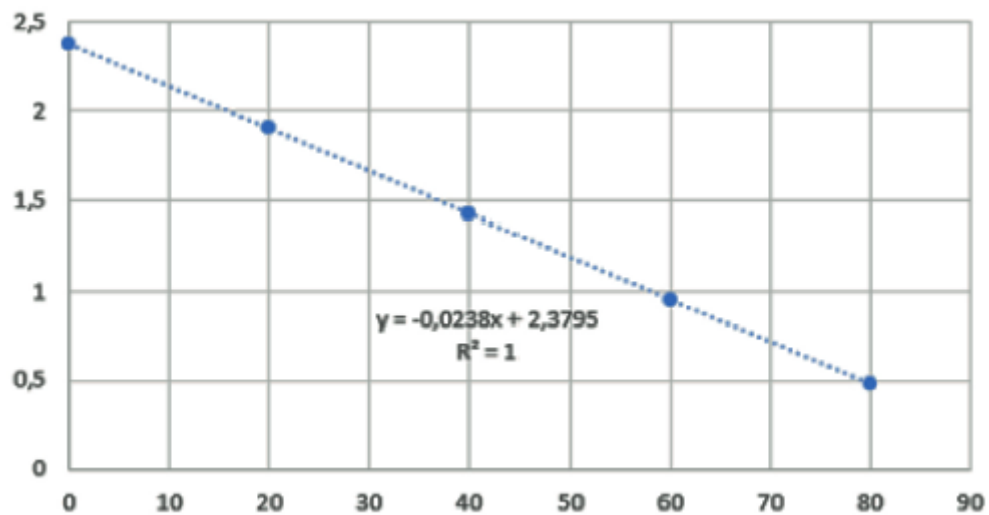


Figure 1 (le temps est en minutes)

$$\frac{1}{b' - [Cr^{3+}]} = f(t)$$

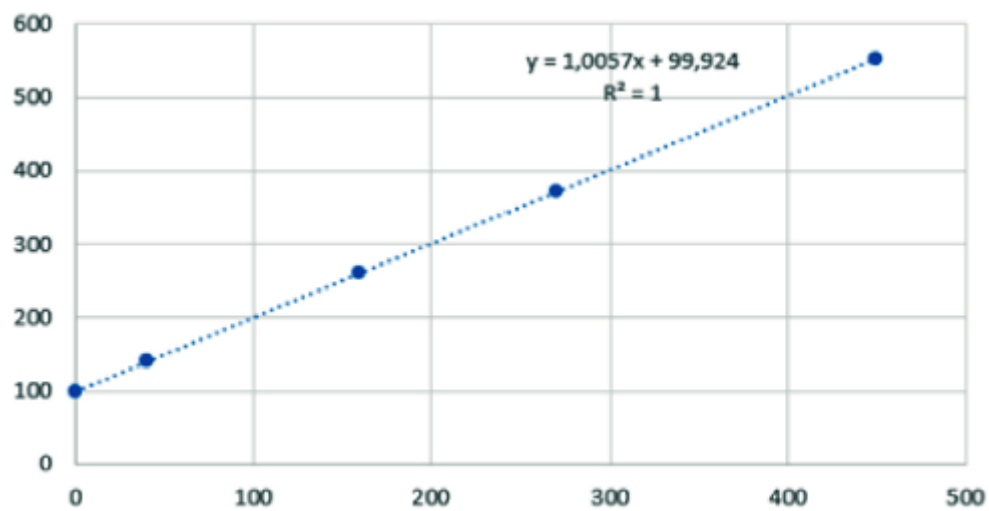


Figure 2 (le temps est en minutes)

2^e problème : « Mesure du vide » : les jauges de pression UHV

Données :

Masse d'un électron : $m_e = 9.10^{-31}$ kg

Laplacien en coordonnées cylindriques :
$$\Delta U = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial U}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}$$

On doit imposer dans une enceinte à vide une pression très faible de l'ordre de 10^{-8} Pa . On se propose d'étudier ici un appareil de mesure des faibles pressions : la jauge de Bayard-Alpert.

Principe de la jauge de Bayard-Alpert :

Une jauge de Bayard-Alpert est dite de type « ionique ». Son principe est basé sur l'accélération d'électron émis par un filament (K) au moyen d'une grille (A) plongée dans le gaz à analyser. Les électrons accélérés, en heurtant les molécules du gaz les ionisent. Les ions ainsi formés sont récoltés par un collecteur (C) situé au centre de la grille. Le nombre d'ions collectés et donc le courant généré dans le collecteur est proportionnel au nombre d'électrons émis et au nombre de particules du gaz, donc indirectement à la pression. Pour maximiser le nombre de particules heurtées par les électrons, on construit la grille de manière à confiner les électrons dans un mouvement oscillant au sein du gaz : ils sont ainsi certains de finir par heurter une particule du gaz. On se propose ici d'étudier le champ électrique de confinement ainsi créé.

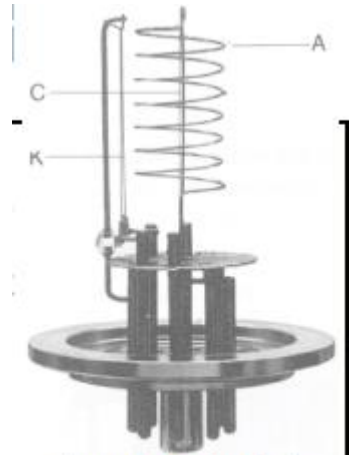


Figure B.4 : Sonde de Bayard-Alpert

Modèle pour le calcul du champ électrique intérieur à la grille :

La géométrie réelle étant relativement complexe, on utilisera ici le modèle simplifié suivant :

- la grille (A) est un cylindre de longueur infinie et d'épaisseur négligeable et de rayon R_g . Elle est portée au potentiel $V_g = +180$ V uniforme
- le collecteur (C) est un cylindre infini plein de rayon R_c porté au potentiel $V_c = 0$ V uniforme.
- Une enceinte métallique extérieure (E), cylindrique de rayon R_2 est maintenue au potentiel $V_{ext} = 0$ V uniforme.
- L'ensemble (A), (C), et (E), formés des cylindres coaxiaux, possède une symétrie cylindrique.
- un filament rectiligne K est positionné parallèlement à l'axe $\vec{e}_z$ des cylindres, à la distance R_K du centre. On admet que sa présence conserve à l'ensemble {A,C,E,K} la symétrie cylindrique.
- À l'intérieur se trouve un gaz raréfié : le milieu est assimilable au vide

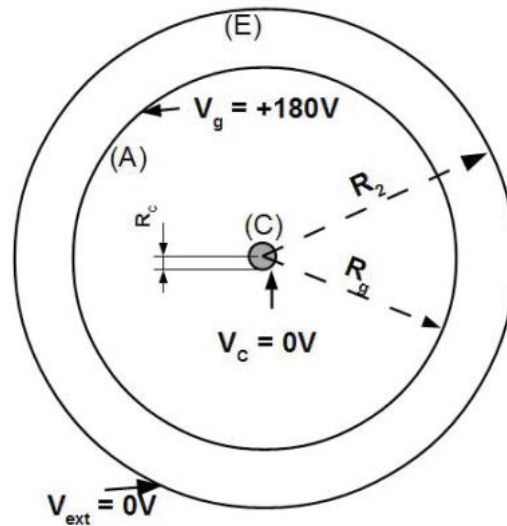


Figure B.5 :

On notera Oz l'axe de symétrie des cylindres (orienté par $\vec{e}_z$)

Q8. On s'intéresse au champ électrique $\vec{E}(M)$ et au potentiel $V(M)$ en un point M repéré par ses coordonnées cylindriques (r, θ, z) .

Faire apparaître sur un schéma les vecteurs unitaire $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_z)$ de la base cylindrique.

Expliquer, par des arguments qualitatifs précis, pourquoi on a $V(M) = V(r)$ et $\vec{E} = E(r)\vec{e}_r$.

Q9. On cherche à déterminer les grandeurs électrostatiques entre C et A.

Donner l'équation de Maxwell-Gauss.

En déduire l'équation différentielle que vérifie le potentiel $V(r)$ dans cette zone. (On pourra faire intervenir l'expression du laplacien).

Exprimer $V(r)$ en fonction de r , R_g , R_c et V_g .

Q10. Déduire de la question précédente l'expression du champ $\vec{E}(M)$ entre A et C.

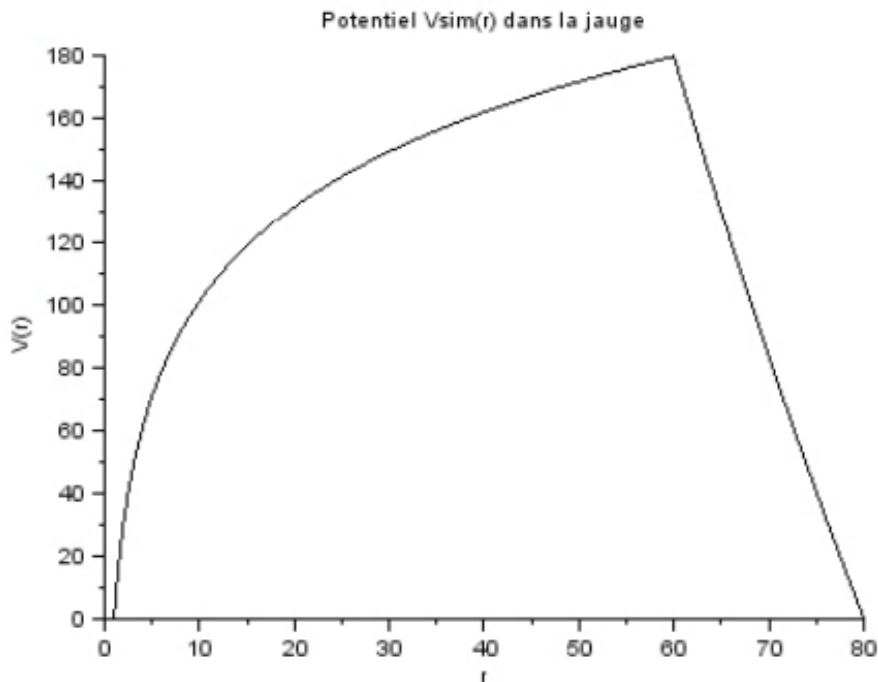


Figure B.6 : Potentiel $V_{\text{sim}}(r)$. (r est en mm)

Q11. L'allure du potentiel électrique en tout point intérieur de la jauge est donné sur la Figure B.6. représentant $V_{\text{sim}}(M) = V_{\text{sim}}(r)$ en fonction de r .

A partir de ce graphique, donner une estimation de R_c et R_g .

Donner l'équation littérale du potentiel $V(r)$ entre G et E .

En déduire l'expression littérale du champ électrique $\vec{E}$ entre G et E .

Reproduire la Figure B.5 et représenter les lignes de champ électrique en précisant leur orientation.

On s'intéresse à présent, au comportement des électrons de masse m_e émis par K . Ils sont libérés avec une vitesse très faible, K étant au potentiel $V_K = 80V$. Le mouvement des électrons est étudié dans le repère cylindrique.

Q12. Estimer numériquement la position R_K du filament (situé entre G et E).

Q13. On fait l'hypothèse d'une émission d'électrons à vitesse initiale nulle ($v_K = 0$). On suppose de plus que l'électron n'est soumis qu'à l'action du champ électrique étudié précédemment.

Montrer que la trajectoire de l'électron est rectiligne.

Donner l'expression de l'énergie potentielle $E_p(r)$ d'un électron dans le champ électrique $\vec{E}$.

Montrer que l'énergie mécanique E_m de l'électron émis se conserve.

Représenter graphiquement $E_p(r)$ puis reporter sur un même graphique E_m

En déduire que l'électron est piégé dans une portion d'espace comprise entre deux cylindres de rayons $r_{\min}$ et $r_{\max}$. Estimer les valeurs de $r_{\min}$ et $r_{\max}$.

Q14. En réalité, l'électron est émis avec une vitesse faible mais non nulle. On s'intéresse aux électrons émis avec une vitesse perpendiculaire à Oz .

Tant qu'ils ne subissent pas de choc (sur un atome ou sur la grille), les électrons ne sont soumis qu'à l'action du champ électrique. Montrer que le moment cinétique de l'électron sur l'axe Oz , noté L_z , est conservé. On pourra utiliser la grandeur L_z pour la suite.

Montrer que l'énergie mécanique peut s'écrire sous la forme : $E_m = \frac{1}{2} m_e \dot{r}^2 + E_{p_{\text{eff}}}(r)$ où $E_{p_{\text{eff}}}(r)$ est une fonction ne dépendant que de la position radiale r de l'électron qu'on exprimera en fonction de r , L_z , m_e et $V_{\text{sim}}(r)$

Au moyen d'un traitement énergétique approprié, montrer soigneusement que l'électron va rester confiné autour de l'anode tant qu'il ne subit pas de choc. On ne demande pas de déterminer l'équation de la trajectoire de l'électron.

Q15. Projeter le principe fondamental de la dynamique appliqué à un électron sur l'axe Oz . Quel est le mouvement de l'électron suivant Oz ? Pour pallier à ce problème, on peut rajouter une grille aux extrémités du cylindre.

3^e problème : Méthode de la thermométrie acoustique à gaz

Données et formulaire disponibles en fin de problème

Une révolution tranquille du système international d'unités

La révision du système international d'unités (SI) a été adoptée par la Convention Générale des Poids et Mesures (CGPM) en novembre 2018 et les nouvelles définitions ont pris effet à compter du 20 mai 2019, date anniversaire de la signature de la Convention du Mètre.

Le SI est un système d'unités cohérent qui est utilisé dans tous les aspects de la vie, que ce soit le commerce international, la production industrielle, la santé, la sécurité, la protection de l'environnement ou les sciences fondamentales. Il doit être pérenne, uniforme et accessible. Cet idéal d'universalité porté par le SI se retrouve dans sa devise

« À tous les temps, à tous les peuples ».

Les nouvelles définitions des unités du SI sont établies à partir d'un ensemble de sept constantes de la physique.

La méthode de la thermométrie acoustique à gaz est celle qui a donné les résultats les plus précis pour la mesure de la constante de Boltzmann avant 2018.

La constante de Boltzmann est utilisée pour redéfinir le Kelvin.

Ce sujet s'inspire du dossier sur le nouveau système international d'unités tiré de *Reflets de la Physique* n°62, 2019, pp. 11–31.

Q 16. Rappeler le lien entre la constante des gaz parfaits R et la constante de Boltzmann k_B .

Nous allons étudier la propagation des ondes sonores dans un gaz. Dans un premier temps on se limite au cas d'une propagation unidimensionnelle suivant l'axe (Ox) . L'écoulement est supposé parfait et l'influence de la pesanteur est négligée. Au repos, les champs de masse volumique μ_0 et de pression p_0 sont uniformes et le champ des vitesses est nul. On note p_1 , μ_1 et v_1 les écarts à ces valeurs de repos. On appelle χ_s le coefficient de compressibilité isentropique. On se place dans le cadre de l'approximation acoustique.

Q 17. Rappeler la signification de cette approximation.

Q 18. Donner l'équation d'Euler et la linéariser.

Q 19. Rappeler l'équation de conservation de la masse et la linéariser.

Q 20. À partir de la définition de χ_s , obtenir une relation entre μ_1 et p_1 .

Q 21. Établir l'équation de propagation pour la surpression p_1 . Comment s'exprime la célérité c_s des ondes sonores ?

Q 22. En supposant que le gaz est parfait et que le coefficient adiabatique γ est constant, établir la nouvelle expression de la célérité c_s en fonction de T . Faire l'application numérique pour de l'air à $T = 300$ K, on donnera un ordre de grandeur. $\gamma_{\text{air}} = 1,4$

Pour mesurer c_s , on peut utiliser les modes propres d'une sphère creuse et une mesure précise du rayon r_s de cette sphère. C'est le dispositif mis en œuvre au LNE (figure 4).

Q 23. Au LNE, le gaz utilisé est un gaz rare tel que l'hélium ou l'argon. Calculer la valeur numérique en ordre de grandeur de c_s pour l'hélium à la température du point triple de l'eau. $\gamma_{\text{He}} = 5/3$

Q 24. Comment peut-on déduire de la mesure de c_s et de la relation établie à la question 22, une valeur pour la constante de Boltzmann ?

Q 25. On cherche à résoudre l'équation de propagation pour la surpression p_1 dans le cas de la sphère. Donner l'équation de propagation à 3 dimensions.

Q 26. Montrer que, en l'absence de dépendance angulaire, $f(r, t) = r \cdot p_1(r, t)$ est solution de l'équation de propagation. Les solutions générales se mettent sous la forme d'une combinaison linéaire de deux termes. Donner la signification physique de chacun des termes.

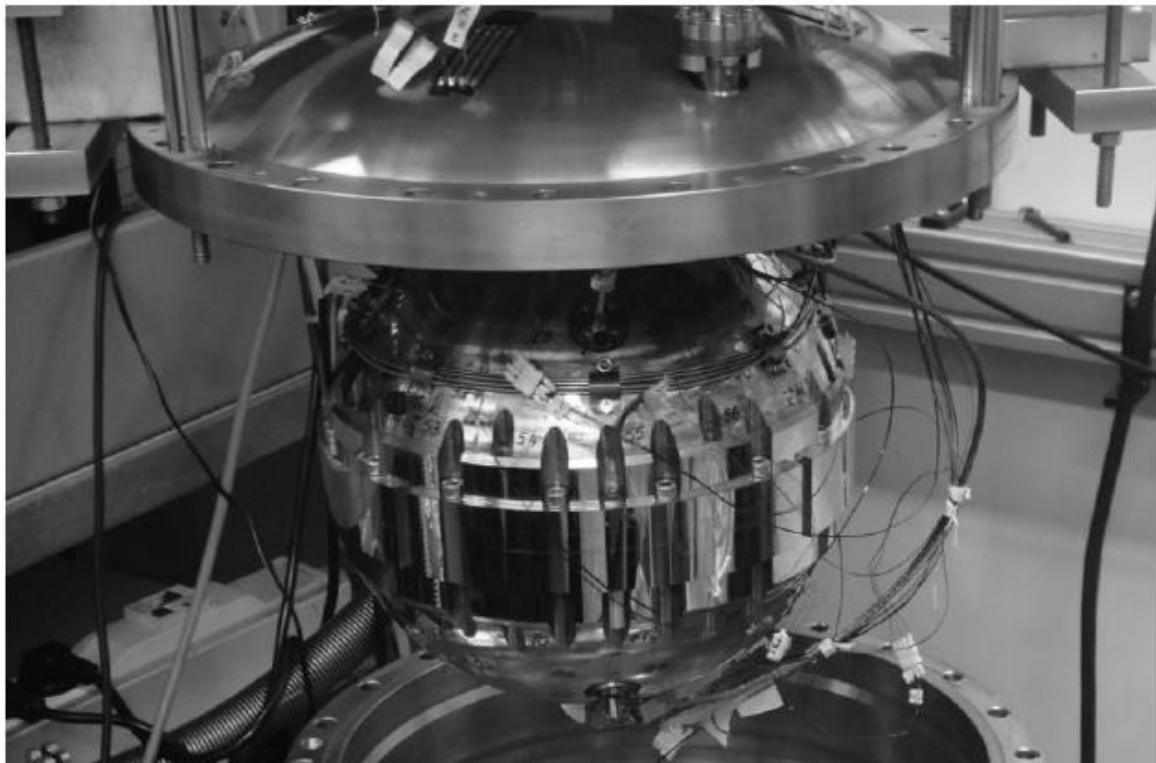


Figure 4 Résonateur quasi sphérique utilisé par l'équipe du LNE-CNAM (Laboratoire National de métrologie et d'Essais - Conservatoire National des Arts et Métiers) pour mesurer la constante de Boltzmann par thermométrie acoustique. Le résonateur, de volume intérieur $D \approx 3,1$ L, est rempli de gaz rare (hélium ou argon) et placé dans un cryostat pour maintenir sa température constante.

Q 27. Pourquoi peut-on se limiter à l'étude des solutions de la forme, en notation complexe,

$$\underline{p}_1(r, t) = \frac{A}{r} \exp(i(\omega t - kr)) + \frac{B}{r} \exp(i(\omega t + kr))$$

où A , B , ω et k sont des constantes ?

Q 28. En déduire le champ des vitesses correspondant, en fonction de $\underline{A}$, $\underline{B}$, ω , k et r .

Q 29. Vers quelle valeur tend le débit volumique à travers une sphère de rayon r quand r tend vers 0 ? En déduire une relation entre $\underline{A}$ et $\underline{B}$.

Q 30. A partir de la condition à la limite sur la vitesse en $r = r_s$, montrer que $\tan(kr_s) = kr_s$. Rechercher graphiquement la solution de l'équation $\tan\theta = \theta$ pour $\theta \in [0 ; 2\pi]$

Q 31. Montrer qu'il y a une fréquence de résonance f_n par intervalle $[2n\frac{c_s}{4r_s}, (2n + 1)\frac{c_s}{4r_s}]$ avec $n \in \mathbb{N}^*$ et r_s le rayon de la sphère. Pour $n \gg 1$, exprimer de façon approchée f_n .

Q 32. Calculer approximativement la fréquence du mode fondamental pour la sphère du LNE. On prendra $r_s = 0,5$ m.

Mise en pratique de la nouvelle définition du kelvin

Q 33. Citer quelques sources d'incertitude de la méthode utilisée au LNE.

Q 34. En fait, il y a cinq sources principales d'incertitude et leurs valeurs relatives respectives sont pratiquement toutes égales. Expliquer pourquoi la thermométrie acoustique des gaz a atteint une limite qu'il sera très difficile de dépasser.

Cette mesure a permis de connaître la constante de Boltzmann avec une précision relative de l'ordre de $4,8 \times 10^{-7}$ avant 2018.

Q 35. À partir de l'unité de k_B , expliquer pourquoi fixer définitivement la valeur de la constante de Boltzmann, permet de redéfinir le kelvin.

Données et formulaire

Valeurs numériques

Charge électrique élémentaire	$e \approx 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Planck	$h \approx 6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Constante de Boltzmann	$k_B \approx 1,38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$N_A \approx 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Célérité de la lumière dans le vide	$c \approx 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Fréquence de la transition hyperfine de l'état fondamental de l'atome de césium 133 non perturbé	$\Delta\nu_{\text{Cs}} \approx 9,19 \times 10^9 \text{ Hz}$
Masse de l'électron	$m_e \approx 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Accélération de la pesanteur à Paris	$g \approx 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
Température du point triple de l'eau	$T \approx 273,16 \text{ K}$
Masse molaire de l'hélium	$M_{\text{He}} \approx 4,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse molaire de l'azote	$M_{\text{N}} \approx 14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse molaire de l'oxygène	$M_{\text{O}} \approx 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Formulaire

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

En coordonnées cylindriques

$$\text{div } \vec{a}(r, \theta, z) = \frac{1}{r} \frac{\partial(r a_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial a_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial a_z}{\partial z}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{a}(r, \theta, z) = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial a_z}{\partial \theta} - \frac{\partial a_\theta}{\partial z} \right) \vec{u}_r + \left(\frac{\partial a_r}{\partial z} - \frac{\partial a_z}{\partial r} \right) \vec{u}_\theta + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial(r a_r)}{\partial r} - \frac{\partial a_r}{\partial \theta} \right) \vec{u}_z$$

En coordonnées sphériques

$$\Delta f(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r f) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2}$$

Définition de la seconde

On pose $\Delta\nu_{\text{Cs}} = 9\,192\,631\,770 \text{ s}^{-1}$, ce qui permet de définir la seconde qui correspond donc à la durée de 9 192 631 770 périodes de la radiation correspondant à la transition hyperfine de l'état fondamental de l'atome de césium 133 non perturbé.

• • • FIN • • •
