



MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE

EAD PHP 1

SESSION 2018

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.

Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.

De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.

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.

Les copies que vous rendrez ne devront, conformément au principe d'anonymat, comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé comporte notamment la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de signer ou de l'identifier.

Tournez la page S.V.P.

INFORMATION AUX CANDIDATS

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

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

Physique

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

Chimie

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

Partie à dominante physique

Moment cinétique du photon et optomécanique

De nombreux physiciens ont étudié certaines des propriétés des photons (énergie, polarisation, impulsion...) ou ont cherché à mesurer une éventuelle masse. Récemment, trois chercheurs de l'Université du Minnesota aux États-Unis ont publié un article présentant un système optomécanique, de taille nanométrique, qui permet la mesure du moment cinétique des photons : L. He, H. Li, M. Li, *Optomechanical measurement of photon spin angular momentum and optical torque in integrated photonic devices*. Sci. Adv. 2, e1600485 (2016). L'analyse physique de divers aspects de leur travail est l'objet de ce problème.

Dans un premier temps, il est suggéré au candidat de lire un support documentaire, inséré en tout début de sujet, qui expose quelques éléments de l'article de référence. Dans un second temps, le candidat est invité à répondre aux questions posées réparties sur trois parties largement indépendantes entre elles.

Les questions qui exigent une analyse du support documentaire, identifiées par un numéro porté en rouge, sont particulièrement valorisées par le barème.

Données

Célérité de la lumière dans le vide	$c = 3,0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Constante universelle de la gravitation	$G = 6,7 \times 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$
Rayon du Soleil	$R_S = 7,0 \times 10^5 \text{ km}$
Masse du Soleil	$M_S = 2,0 \times 10^{30} \text{ kg}$
Température de surface du Soleil	$T_S = 5,7 \times 10^3 \text{ K}$
Constante de STEFAN	$\sigma = 5,7 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$

Notations générales et convention

On désigne par j le nombre complexe imaginaire pur tel que $j^2 = -1$.

Dans toute la composition, on travaille avec des repères cartésiens ($Oxyz$), directs droits, de vecteurs unitaires de base \vec{e}_x , \vec{e}_y et \vec{e}_z .

La convention d'orientation choisie, *dans tout l'énoncé*, pour décrire les états de polarisation est celle *du point de vue du récepteur* : le sens gauche ou droit est défini en observant l'onde venir vers soi.

Formulaire

Loi de Stefan-Boltzmann (exitance M d'un corps noir de température T) : $M = \sigma T^4$.

$$\vec{\text{rot}} \vec{A} = \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) \vec{e}_x + \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \vec{e}_y + \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) \vec{e}_z$$
$$\cos a + \cos b = 2 \cos \left(\frac{a+b}{2} \right) \cos \left(\frac{a-b}{2} \right)$$

Support documentaire : présentation de l'expérience

Le texte qui suit est une adaptation, figures comprises, de l'article de référence L. He, H. Li, M. Li, *Optomechanical measurement of photon spin angular momentum and optical torque in integrated photonic devices*. *Sci. Adv.* 2, e1600485 (2016), conformément à la licence 4.0 CC BY-NC.

Les photons, associés à une onde de vecteur d'onde \vec{k} , possèdent individuellement une quantité de mouvement $\vec{p} = \hbar \vec{k}$. Lors de leur interaction avec la matière, ils peuvent échanger leur quantité de mouvement : un flux de photons provoque ainsi une force sur celle-ci. Lorsque la lumière est polarisée circulairement, ces photons transportent également individuellement un moment cinétique dont la projection sur la direction de propagation z est notée S_z ; pour un sens de polarisation gauche, $S_z = +\hbar$ et, pour un sens de polarisation droit, $S_z = -\hbar$. Si, au cours de leur propagation dans la matière, la polarisation des photons est modifiée, ils exercent alors un moment mécanique (couple) sur celle-ci.

La première mesure expérimentale du moment cinétique des photons a été réalisée par BETH et son équipe, dans les années 1930, à l'aide d'un pendule de torsion constitué d'une lame demi-onde suspendue par un fil fixé en son centre. Un faisceau lumineux parallèle, orienté suivant la direction z du fil de torsion et polarisé circulairement dans un sens, traversait la lame et ressortait avec l'état de polarisation de sens opposé (voir figure 1) ; une rotation de la lame était mesurée, permettant une déduction du moment cinétique transporté par les photons.

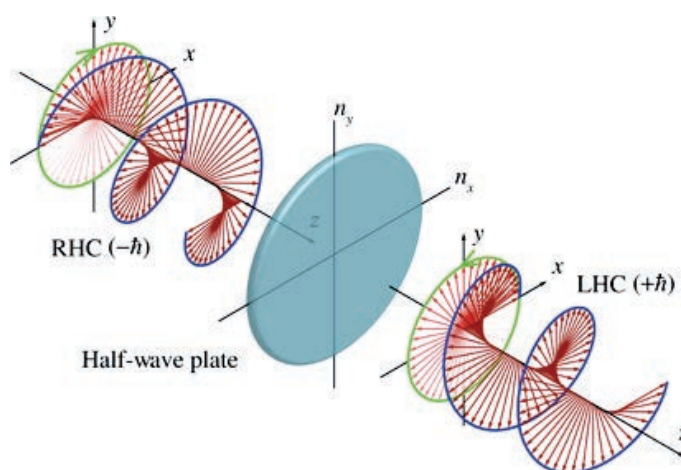


FIGURE 1 – Lorsqu'une onde incidente, polarisée circulairement droite (RHC soit $S_{i,z} = -\hbar$), traverse une lame demi-onde, elle ressort avec une polarisation circulaire gauche (LHC soit $S_{f,z} = +\hbar$) et peut faire tourner la lame en raison d'un transfert de moment cinétique $\Delta S_z = S_{f,z} - S_{i,z} = +2\hbar$ par photon.

Les auteurs de l'article de référence proposent une mesure expérimentale du moment cinétique des photons à plus petite échelle, en utilisant un circuit intégré photonique avec couplage optomécanique, ce qui ouvre la voie vers de nouvelles applications. Leur dispositif comporte notamment un guide d'onde en silicium (voir figures 2 et 3), de section rectangulaire et de longueur ℓ , dans lequel peuvent se propager deux modes suivant un axe (Oz) : l'un est quasi-transverse électrique (noté TE) tandis que l'autre est quasi-transverse magnétique (noté TM). Le mode TE (resp. TM) présente dans tout plan d'onde un état de polarisation rectiligne selon (Ox) (resp. (Oy)) et l'indice effectif associé est $n_x = 2,4685$ (resp. $n_y = 2,3059$) pour la longueur d'onde utilisée de 1540 nm. Le guide d'onde présente donc une biréfringence géométrique $\Delta n = n_x - n_y$ qui remplace la biréfringence naturelle utilisée dans l'expérience de BETH.

Si l'on réalise un mode hybride dans le guide d'onde en superposant deux modes TE et TM à la pulsation ω et d'amplitudes respectives a_x et a_y , son champ électrique possède une amplitude complexe dans les plans d'onde de la forme $\left[a_x e^{-jn_x \omega z/c} \vec{e}_x + a_y e^{-j(n_y \omega z/c - \varphi_0)} \vec{e}_y \right] e^{j\omega t}$: le déphasage φ entre les modes TE et TM évolue donc de façon affine avec z , ce qui conduit à une modification progressive de l'état de polarisation du mode hybride le long du guide (voir figure 2). Comme dans l'expérience de BETH, l'évolution de l'état de polarisation au cours de la propagation conduit à l'existence d'un couple optomécanique sur le milieu associé à une modification du moment cinétique des photons. On peut exprimer la densité linéique $\tau(z)$ de ce couple

$$\tau(z) = -\Phi_q \frac{dS_e}{dz} = \eta \frac{\Delta k}{\omega} (2a_x a_y) \cos[\varphi(z)] \quad (1)$$

où Φ_q représente le flux de photons incidents, S_e est le moment cinétique effectif par photon et, enfin, $\Delta k = \omega \Delta n/c$. Le facteur η est un coefficient de transfert de moment cinétique par photon : il vaut 1 dans le vide et devient différent dans un milieu diélectrique en raison des interactions dipolaires et de l'électrostriction. Cela conduit à l'expression

$$S_e(\varphi) = -\eta \hbar \frac{2a_x a_y}{a_x^2 + a_y^2} \sin \varphi \quad (2)$$

où l'on vérifie que, pour les états de polarisation circulaires dans le vide, $S_e = \pm \hbar$.

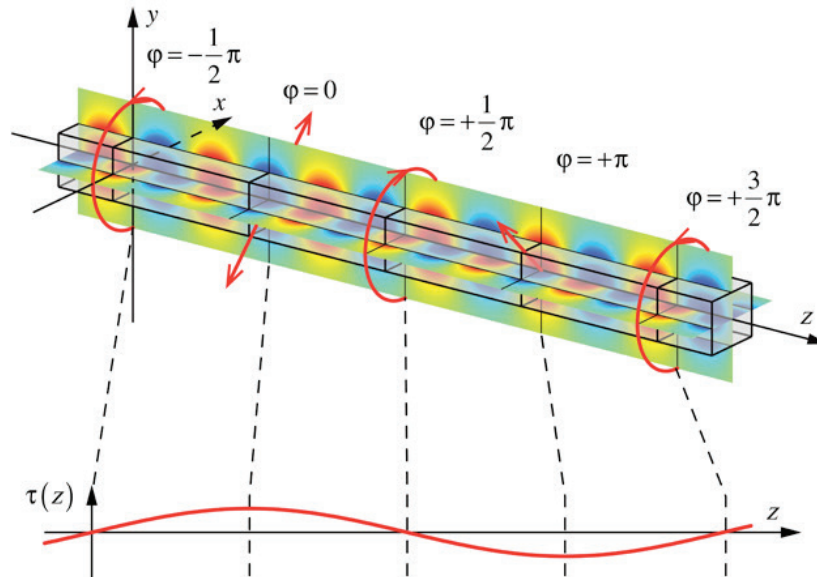


FIGURE 2 – Lors de sa propagation dans le guide d'onde à section rectangulaire, un mode hybride du guide, constitué de modes TE et TM (de puissances égales ici), passe successivement par divers états de polarisation : circulaire, puis elliptique, puis rectiligne. . . La composante E_x (resp. E_y) du mode TE (resp. TM) est représentée dans le plan horizontal (resp. vertical). Le couple mécanique linéique $\tau(z)$ varie sinusoidalement le long de l'axe du guidage.

Les auteurs de l'article ont construit plusieurs guides d'onde en silicium, de largeur 400 nm selon la direction x , de hauteur 340 nm selon la direction y et avec divers choix de longueur ℓ selon la direction z (de l'ordre de la dizaine de micromètre). Des images obtenues au microscope électronique, présentées sur la figure 3, permettent de visualiser l'un de ces guides d'onde situé au centre d'une longue barre appelée « nanopoutre ». L'ensemble guide-nanopoutre est suspendu par les extrémités du guide pour pouvoir osciller librement au-dessus du substrat. Ainsi, lorsque le guide d'onde se tord sous l'effet du couple optomécanique, cela provoque le déplacement de la nanopoutre, déplacement *a priori* beaucoup plus facile à mesurer que la torsion du guide d'onde.



FIGURE 3 – Images au microscope électronique de la structure suspendue guide d’onde-nanopoutre. (A) Sur cette image, le guide d’onde correspond au court segment vertical et la nanopoutre au long segment horizontal. La longueur de la barre d’échelle blanche est de $5 \mu\text{m}$. Les modes TE et TM sont injectés par une extrémité du guide d’onde. L’arc en bas à gauche est une sonde de mesure des oscillations par couplage de nanocavités photoniques résonantes. (B) Comme le montre cette vue de la jonction entre la nanopoutre et le guide d’onde, ces éléments sont parfaitement solidaires et suspendus au-dessus du substrat.

Le système guide d’onde-nanopoutre admet divers modes propres d’oscillation libre. La figure 4A montre par exemple une simulation du mode fondamental : dans ce mode, le guide a un mouvement de torsion autour de son axe avec ses deux extrémités fixes (en $z = \pm\ell/2$) et la nanopoutre oscille dans le plan (xOy). Diverses fréquences propres de l’ensemble peuvent être déterminées expérimentalement en utilisant le bruit thermique (voir figures 4B et 4C).

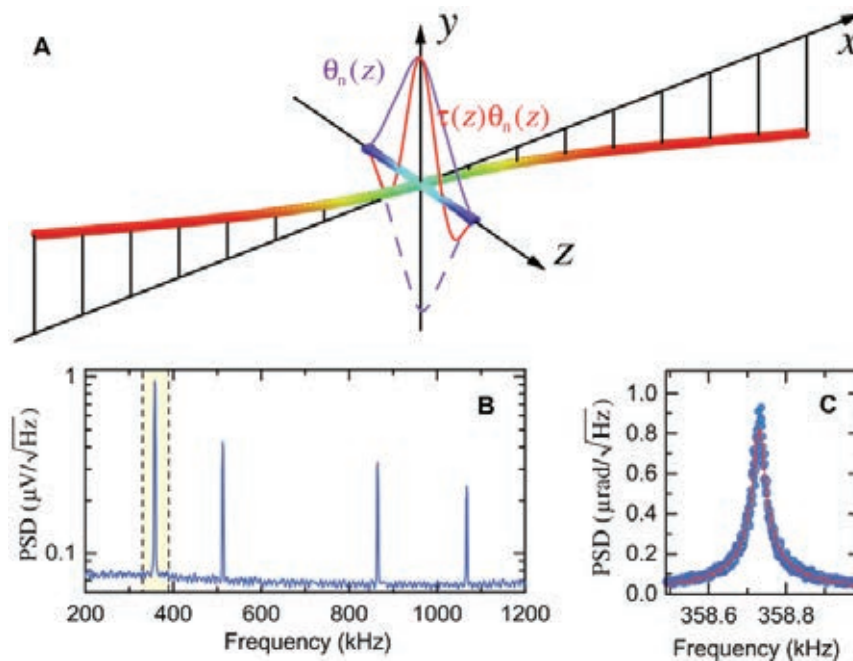


FIGURE 4 – Modes propres d’oscillation du système guide d’onde-nanopoutre pour un guide de longueur $10,5 \mu\text{m}$. (A) Représentation du mode fondamental de torsion de la structure déterminé par simulation numérique. Dans le plan (yOz) sont aussi représentés l’amplitude spatiale normalisée $\theta_n(z)$ de l’angle de torsion du guide (en violet) et le produit $\tau(z)\theta_n(z)$ (en rouge) pour $n = 1$. (B) Densité spectrale en amplitude du bruit thermique (PSD), mesurée à l’aide de la sonde à nanocavités photoniques résonantes, mettant en évidence quatre modes mécaniques dans le domaine spectral analysé. Le premier (zone jaune) correspond au mode simulé de la représentation précédente. (C) Détail du relevé précédent pour le mode fondamental de torsion. La courbe rouge est l’ajustement d’un modèle de filtre résonant d’ordre 2 aux données expérimentales. L’échelle verticale de la PSD a été étalonnée et convertie en angle de rotation.

Les auteurs de l'article proposent une approche théorique simplifiée pour décrire les déformations du système guide d'onde-nanopoutre. La torsion du guide est repérée par un angle $\theta(z, t)$, décomposable sur un ensemble de modes propres d'amplitudes spatiales normalisées $\theta_n(z)$ dont on ne retient que le mode fondamental prépondérant. On modélise l'oscillation en $z = 0$, liée à celle de la nanopoutre, par un oscillateur harmonique effectif de torsion. En présence de la densité linéique de couple optomécanique $\tau(z)$, cet oscillateur est forcé par le couple effectif

$$T_e = \int_{-\ell/2}^{\ell/2} \tau(z) \theta_1(z) dz = T_m \cos \varphi_0 \quad (3)$$

où le facteur T_m dépend de $S_e(\pi/2)$, Φ_q , Δk et ℓ selon une loi non explicitée ici. On note la dépendance sinusoïdale de T_e avec le déphasage φ_0 entre les modes TE et TM au centre du guide ($z = 0$).

Tout comme dans l'expérience de BETH, le relevé expérimental est grandement facilité en exploitant un effet de résonance. Le couple optomécanique est modulé périodiquement de manière à exciter le mode fondamental de l'ensemble guide d'onde-nanopoutre. Pour atteindre cet objectif, le déphasage entre les modes TE et TM injectés est modulé, à l'aide d'un modulateur électro-optique, de sorte que sa valeur au centre $z = 0$ du guide varie sinusoïdalement à la pulsation Ω avec une faible amplitude $\delta\varphi_0$, c'est-à-dire $\varphi(z = 0, t) = \varphi_0 + \delta\varphi_0 \cos \Omega t$. Ceci ajoute au couple effectif T_e une contribution sinusoïdale de forçage

$$\delta T_e \cos \Omega t = -T_m \sin(\varphi_0) \delta\varphi_0 \cos \Omega t. \quad (4)$$

L'amplitude des oscillations forcées en $z = 0$ peut être déduite du modèle et confrontée aux résultats des mesures expérimentales, ainsi que les évolutions de $\delta T_e/\delta\varphi_0$ en fonction de φ_0/π et de T_m en fonction de ℓ ou $\Delta k \ell/\pi$ (voir figure 5). On constate une adéquation du modèle proposé pour une biréfringence Δn d'environ 0,18 (proche de la valeur 0,16 prévue) et pour un coefficient de transfert $\eta = 2,2 \pm 1,0$ dans le guide de silicium. Cela conduit à un moment cinétique du photon égal à $(2,2 \pm 1,0) \hbar$ dans ce milieu.

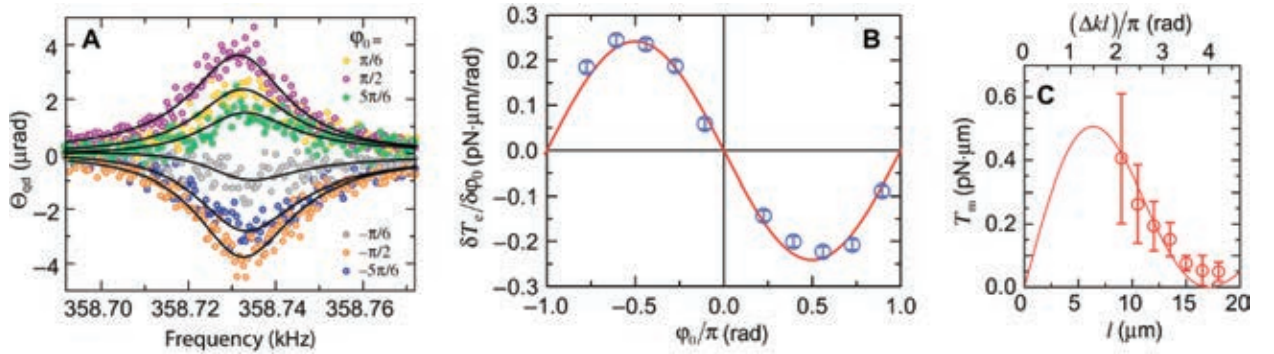


FIGURE 5 – Confrontation du modèle théorique aux mesures expérimentales sur l'ensemble guide d'onde-nanopoutre. (A) Amplitude angulaire de la réponse au centre du guide (en valeur quadratique moyenne) obtenue pour un système de longueur $\ell = 10,5 \mu\text{m}$, dans le mode de torsion fondamental, pour diverses valeurs de la phase φ_0 et une puissance optique de $95 \mu\text{W}$ équirépartie sur les modes TE et TM. Les résultats montrent que l'amplitude et le signe du couple optomécanique de forçage dépendent de φ_0 . (B) La mesure de l'amplitude δT_e de la modulation du couple effectif divisée par l'amplitude $\delta\varphi_0$ de la modulation de phase (symboles bleus) montre une dépendance sinusoïdale avec φ_0 (courbe rouge) conforme à l'équation (4). Cette courbe permet de déterminer le facteur T_m à longueur ℓ fixée. (C) Facteur T_m pour différentes valeurs de longueur ℓ du guide et, en correspondance, de $\Delta k \ell/\pi$. Les barres d'erreurs mettent en évidence la dispersion des mesures obtenues sur plusieurs dispositifs pour chaque longueur ℓ réalisée. La courbe est une modélisation théorique des données qui permet d'extraire la biréfringence Δn du guide d'onde et le coefficient de transfert de moment cinétique par photon η .

I – Propriétés du photon

I.1 – Préliminaire

- 1 – Expliquer en quelques lignes ce qu'est un photon.

I.2 – Quantité de mouvement du photon

On considère, dans le cadre de la relativité restreinte, une particule de masse m , d'énergie E , de quantité de mouvement \vec{p} (norme p) et de vitesse \vec{v} (norme v).

- 2 – Rappeler la relation entre E , p , m et c , puis celle qui exprime \vec{p} en fonction de m , \vec{v} et $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-(v/c)^2}}$. Préciser la limite non relativiste de cette dernière.
- 3 – Montrer qu'une particule énergétique de masse nulle se déplace à la vitesse de la lumière dans le vide.

Dans la suite on considère le photon comme une particule énergétique de masse nulle.

- 4 – Exprimer la quantité de mouvement d'un photon en fonction de son énergie, puis de sa fréquence ν . Décrire, en quelques lignes, une expérience qui permet de mettre en évidence la quantité de mouvement du photon.

On définit la pression de radiation d'un flux lumineux sur un objet comme la force surfacique moyenne exercée par le rayonnement sur la surface de cet objet. Par exemple, le Soleil exerce sur une comète une force répulsive de ce type.

- 5 – Par un calcul d'ordre de grandeur et en proposant des valeurs numériques pertinentes, comparer cette force répulsive à la force de gravitation du Soleil sur la comète. On estimera la puissance lumineuse totale émise par le Soleil à l'aide de la loi de STEFAN-BOLTZMANN.

I.3 – Polarisation circulaire et moment cinétique

On considère une onde plane lumineuse de pulsation ω se déplaçant selon un axe (Oz) dans le vide. En notation complexe, le champ électrique associé à l'onde s'écrit

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j(\omega t - kz)}.$$

Le vecteur complexe $\vec{E}_0 = E_0 \vec{u}$ est le facteur d'amplitude complexe du champ électrique de l'onde, dirigé selon un vecteur unitaire \vec{u} .

- 6 – Donner, en fonction de E_0 et dans le repère ($Oxyz$), l'expression du champ \vec{E}_0 pour une onde plane polarisée rectilignement suivant \vec{e}_x , puis suivant une direction formant un angle θ avec l'axe (Ox).

On rappelle que, pour une polarisation circulaire gauche, l'extrémité du vecteur champ électrique, dans un plan de phase quelconque, décrit au cours du temps un cercle dans le sens direct (trigonométrique) *du point de vue du récepteur* qui observe l'onde venir vers lui (voir figure 1).

- 7 – Donner, toujours en fonction de \underline{E}_0 et dans le repère $(Oxyz)$, l'expression du champ \vec{E}_0 pour une polarisation circulaire gauche, puis une polarisation circulaire droite.
- 8 – Définir ce qu'est une lumière non polarisée. Indiquer, pour chacun des états de polarisation évoqués dans les deux questions précédentes, une méthode d'obtention à partir de lumière non polarisée.

En physique quantique, on note $|\Psi\rangle$ l'état de polarisation d'un photon avec $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$. On définit les états suivants :

- l'état $|X\rangle$ (respectivement $|Y\rangle$) correspond à la polarisation rectiligne sur l'axe (Ox) (respectivement (Oy));
- l'état $|G\rangle$ (respectivement $|D\rangle$) correspond à la polarisation circulaire gauche (respectivement droite) dans la convention du sujet du point de vue du récepteur.

On admet que les coefficients de la décomposition d'un état de polarisation quelconque sur les états $|X\rangle$ et $|Y\rangle$ sont les mêmes que ceux de la décomposition du vecteur \vec{E}_0 , associé à une onde de polarisation identique, sur les vecteurs \vec{e}_x et \vec{e}_y (pour la notation ondulatoire complexe choisie en $e^{j(\omega t - kz)}$).

9 – Montrer que $|G\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|X\rangle - j|Y\rangle)$ et $|D\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|X\rangle + j|Y\rangle)$.

Dans la base orthonormée de représentation $(|X\rangle, |Y\rangle)$, l'opérateur moment cinétique du photon, projeté sur \vec{e}_z , s'écrit en l'occurrence

$$J_{\text{photon},z} = \hbar \begin{pmatrix} 0 & j \\ -j & 0 \end{pmatrix}.$$

- 10 – Vérifier que $|G\rangle$ et $|D\rangle$ sont vecteurs propres de $J_{\text{photon},z}$ et donner les valeurs propres associées. Proposer une interprétation physique de ces résultats.
- 11 – Pour une particule de spin 1, rappeler les valeurs propres de l'opérateur J_z , projection du moment cinétique sur l'axe z . Indiquer la différence avec le photon.

On admet que cette différence vient de la masse nulle du photon.

- 12 – Montrer que le moment cinétique suivant \vec{e}_z d'une onde plane polarisée rectilignement suivant \vec{e}_x est nul. Analyser aussi le cas d'une onde de polarisation rectiligne suivant une direction formant un angle θ avec l'axe (Ox) .

I.4 – Expérience de BETH

- 13 – À l'aide d'un schéma clair et de quelques lignes, expliquer l'expérience de BETH telle qu'elle est décrite dans le document de façon intelligible pour une classe de terminale.
- 14 – Citer une autre expérience basée sur la mesure d'un angle de torsion.

II – Onde guidée et biréfringence géométrique

Le dispositif optomécanique comporte un guide d'onde en silicium de section rectangulaire. L'étude théorique des ondes électromagnétiques pour une telle structure est complexe mais on peut mettre en évidence l'effet de biréfringence géométrique en adoptant une situation plus simple.

Les ondes considérées dans cette partie sont monochromatiques, de longueur d'onde dans le vide $\lambda_0 = 1540 \text{ nm}$ et on pose $k_0 = 2\pi/\lambda_0$. De plus, les milieux sont supposés linéaires, homogènes, isotropes, non absorbants et non magnétiques : l'indice optique $n_1 = 3,477$ est associé au silicium tandis que l'indice optique $n_2 = 1,000$ est associé à l'air.

II.1 – Réfraction d'une onde électromagnétique

Une onde électromagnétique plane progressive monochromatique, de vecteur d'onde \vec{k}_1 , se propage dans un milieu de silicium (domaine $y < d$ d'indice n_1) et parvient sur une interface Σ plane $y = d$ au-delà de laquelle se trouve de l'air (domaine $y > d$ d'indice n_2), comme indiqué sur la figure 6. On note θ_1 l'angle positif d'incidence pris dans un plan d'incidence parallèle à (yOz) . Cet angle est choisi de sorte qu'il existe une onde électromagnétique plane progressive monochromatique réfractée dans l'air, de vecteur d'onde \vec{k}_2 . L'interface $y = d$ ne comporte aucune source surfacique.

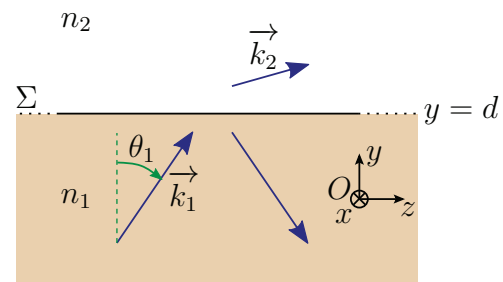


FIGURE 6 – Interface silicium-air

- 15 – Donner les expressions des modules des vecteurs d'onde \vec{k}_1 et \vec{k}_2 en fonction de k_0 , n_1 et n_2 .
- 16 – Montrer, par une approche ondulatoire électromagnétique, que
- $$\vec{k}_2 \cdot \vec{e}_x = 0 \quad \text{et} \quad \vec{k}_2 \cdot \vec{e}_z = k_1 \cdot \vec{e}_z. \quad (5)$$
- 17 – Dédire des deux questions précédentes les lois de SNELL-Descartes de la réfraction. On utilisera la notation θ_2 pour désigner l'angle positif de réfraction.
- 18 – Montrer l'existence d'un angle d'incidence limite θ_ℓ pour l'obtention de l'onde électromagnétique plane progressive réfractée dans l'air. Calculer numériquement θ_ℓ . Commenter.

II.2 – Réflexion totale interne et déphasage associé

On poursuit l'étude de la section II.1 en se concentrant maintenant sur le cas $\theta_1 > \theta_\ell$, avec une polarisation rectiligne orthogonale au plan d'incidence. Bien qu'il n'existe plus d'onde électromagnétique *plane progressive* monochromatique réfractée, on peut *formellement* conserver les relations (5), pourvu que l'on considère \vec{k}_2 comme une grandeur complexe, notée à présent \overrightarrow{k}_2 . On adopte la forme suivante pour le champ électrique complexe de l'onde électromagnétique monochromatique dans l'air

$$\overrightarrow{E}_2(M, t) = \overrightarrow{E}_{2,0} \exp \left[j(k_0 ct - \overrightarrow{k}_2 \cdot \overrightarrow{OM}) \right]$$

où $\overrightarrow{E}_{2,0}$ et $\overrightarrow{k}_2 = k_{2y} \vec{e}_y + k_{2z} \vec{e}_z$ sont des vecteurs complexes uniformes et constants.

- 19 – Montrer que $\overrightarrow{k}_2 \cdot \overrightarrow{k}_2 = n_2^2 k_0^2$, puis expliciter k_{2z} et k_{2y} en fonction de k_0 , n_1 , n_2 et θ_1 (on ne retiendra que le(s) cas pertinent(s) tel(s) que $\theta_1 > \theta_\ell$). Discuter en conséquence les caractéristiques physiques de l'onde présente dans l'air selon chacune des directions indiquées respectivement par les vecteurs \vec{e}_y et \vec{e}_z , en utilisant le vocabulaire adapté. On introduira une distance caractéristique δ judicieuse.

On peut expliciter, avec des formules de FRESNEL, le coefficient de réflexion vis-à-vis de la composante transverse du champ électrique complexe selon l'état de polarisation considéré. En l'occurrence, pour le cas étudié d'une polarisation rectiligne orthogonale au plan d'incidence, le coefficient de réflexion (complexe) est

$$r_S = \frac{\overrightarrow{k}_1 \cdot \vec{e}_y - \overrightarrow{k}_2 \cdot \vec{e}_y}{\overrightarrow{k}_1 \cdot \vec{e}_y + \overrightarrow{k}_2 \cdot \vec{e}_y}.$$

- 20 – Montrer que le champ électrique réfléchi est déphasé par rapport au champ incident d'une avance de phase Φ_S qui s'exprime, modulo 2π , par la relation

$$\Phi_S = 2 \arctan \left[\frac{\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2}}{n_1 \cos \theta_1} \right]. \quad (6)$$

II.3 – Biréfringence géométrique d'un guide diélectrique bidimensionnel

On s'intéresse à présent à un guide bidimensionnel (voir figure 7) constitué d'une tranche de silicium (indice n_1) comprise entre les plans $y = -d$ et $y = +d$ et illimitée selon les directions des axes (Ox) et (Oz) . Cette tranche, d'épaisseur $2d = 370,0$ nm, est plongée dans l'air (indice n_2).

On se propose d'utiliser un modèle géométrico-ondulatoire, dit aussi modèle zigzag, pour

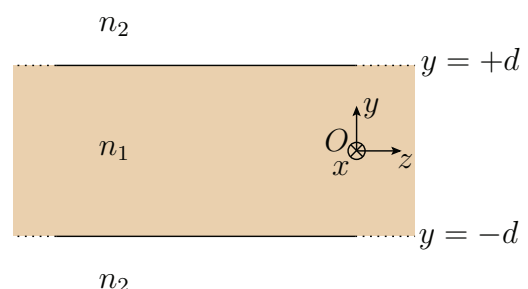


FIGURE 7 – Guide bidimensionnel

obtenir des informations sur des modes transverses fondamentaux TE₀ et TM₀ du guide. On commence par le mode TE₀ pour lequel le champ électrique complexe est de la forme

$$\vec{E}_E(M, t) = E_0 \cos(u_E y) e^{j(\omega t - \beta_E z)} \vec{e}_x$$

où E_0 , u_E , ω et β_E sont des constantes réelles strictement positives.

- 21 – Montrer que ce champ correspond à la superposition de deux ondes planes progressives monochromatiques. En déduire la relation existant entre u_E , β_E , n_1 et k_0 . On note θ_E l'angle positif d'incidence de ces ondes sur les interfaces $y = -d$ et $y = +d$: exprimer $\sin \theta_E$ en fonction de β_E , n_1 et k_0 .

La figure 8 représente le trajet d'un rayon que l'on peut associer aux ondes planes progressives précédentes (parmi une infinité d'autres rayons possibles). On suppose que le guidage est parfait ($\theta_E > \theta_\ell$). Le mode TE₀ vérifie la condition de résonance

$$2k_0 n_1 d \cos \theta_E = \Phi_S \quad (7)$$

où Φ_S est l'avance de phase donnée par la formule (6) pour un angle d'incidence θ_E .

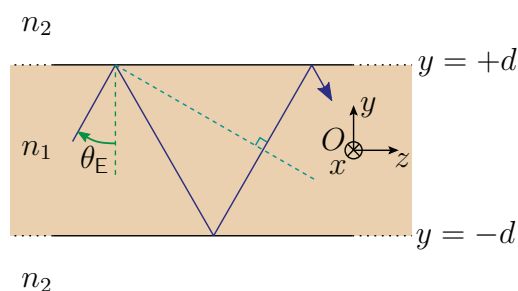


FIGURE 8 – Rayon zigzag

- 22 – En utilisant la figure 8, fournir une interprétation interférentielle de la relation (7).
- 23 – Déterminer une équation implicite vérifiée par θ_E . À l'aide de votre calculatrice, extraire la valeur numérique de cet angle ; obtenir ensuite celle de la distance caractéristique δ (voir question 19). Commenter ces valeurs.

L'indice effectif du mode TE₀ est défini par $n_E = c/v_{\varphi,E}$ où $v_{\varphi,E}$ désigne la valeur de la vitesse de phase du mode.

- 24 – Montrer que $n_E = \beta_E/k_0$. Vérifier que, pour le guide bidimensionnel étudié, cet indice effectif est voisin de 3,1 ; on déterminera la valeur numérique de n_E avec quatre chiffres significatifs.

Pour le mode TM₀, le champ magnétique complexe est de la forme

$$\vec{B}_M(M, t) = B_0 \cos(u_M y) e^{j(\omega t - \beta_M z)} \vec{e}_x \quad (8)$$

où B_0 , u_M , ω et β_M sont des constantes réelles strictement positives. Un traitement analogue à celui mené précédemment pour le mode TE₀ (modèle zigzag avec une avance de phase à la réflexion différente) conduit à l'indice effectif associé $n_M = \beta_M/k_0 = 2,845$.

- 25 – Confronter la biréfringence $n_E - n_M$ obtenue pour ce guide bidimensionnel avec celle du support documentaire. Proposer un commentaire en relation avec une biréfringence typique, telle celle d'un barreau de plexiglas.

II.4 – Modification de la polarisation dans le guide

On poursuit l'étude du guide bidimensionnel introduit dans la section II.3 en analysant plus particulièrement la polarisation des ondes qui s'y propagent.

26 – Déterminer le champ électrique complexe associé au mode TM_0 de champ magnétique (8). Discuter la transversalité électrique de ce mode.

On envoie simultanément dans le guide bidimensionnel les modes TE_0 et TM_0 dans des conditions telles que l'onde totale admet pour champ électrique complexe

$$\vec{E}_t(M, t) = E_{t,0} e^{j\omega t} \begin{pmatrix} \cos(u_E y) e^{-j\beta_E z} \\ \cos(u_M y) e^{-j\beta_M z} \\ j \frac{u_M}{\beta_M} \sin(u_M y) e^{-j\beta_M z} \end{pmatrix}$$

où $E_{t,0}$ est une constante réelle. On pose $z_0 = \lambda_0 / (n_E - n_M)$.

27 – Préciser l'état de polarisation vu dans un plan parallèle au plan (xOy) pour chacune des positions suivantes dans le guide bidimensionnel :

$$A_1 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -z_0/4 \end{pmatrix} \quad O \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad A_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z_0/4 \end{pmatrix} \quad A_3 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z_0/2 \end{pmatrix} \quad A_4 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 3z_0/4 \end{pmatrix}.$$

Confronter l'évolution de polarisation observée pour le guide bidimensionnel dans la question précédente avec celle présentée sur la figure 2. Calculer, pour le guide du support documentaire, la longueur z_0 . Commenter en relation avec les longueurs du guide choisies par les auteurs de l'article.

III – Torsion du guide d'onde

III.1 – Torsion statique d'un câble

Le guide d'onde présenté dans le support documentaire est à section rectangulaire et est solidaire d'une nanopoutre. Par souci de simplification, on choisit de modéliser ce guide par un câble cylindrique élastique de rayon R , pour le moment sans aucune nanopoutre associée.

Lorsqu'un couple mécanique orienté suivant \vec{e}_z est exercé sur un tel câble, il se tord : on note $\theta(z, t)$ l'angle de torsion à la cote z pour un instant t par rapport à une situation sans couple (voir figure 9). La variation spatiale de l'angle $\theta(z, t)$ et l'élasticité du matériau entraînent l'existence d'un couple élastique, exercé en z par la partie du câble située au-delà de z sur la partie située en deçà de z , exprimé par la relation

$$\vec{\Gamma}(z, t) = \frac{1}{2} \pi G_c R^4 \frac{\partial \theta(z, t)}{\partial z} \vec{e}_z \quad (9)$$

où G_c est le module de cisaillement, directement proportionnel au module de YOUNG E du matériau.

On se place dans cette section en régime statique. On suppose que le câble reçoit un couple mécanique linéique extérieur $\tau(z) \vec{e}_z$ tel que

$$\tau(z) = \tau_m \cos(\varphi_0 + \Delta k z),$$

avec τ_m , φ_0 et Δk des constantes positives.

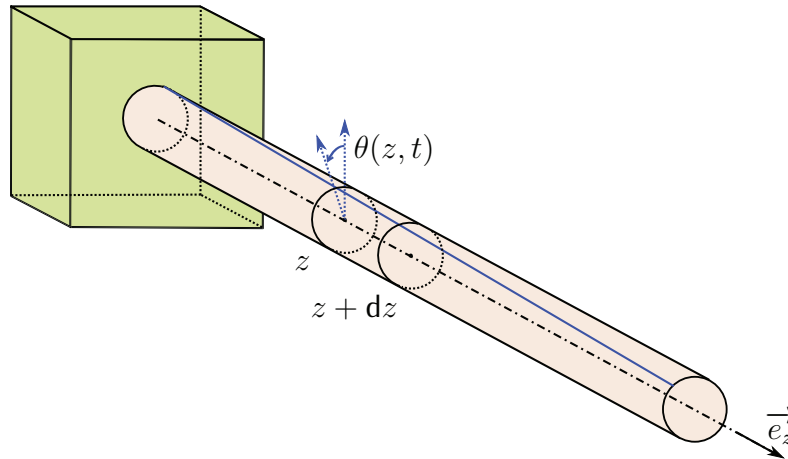


FIGURE 9 – Le guide parallélépipédique du document est modélisé par un câble cylindrique de longueur ℓ , sans nanopoutre. L'origine $z = 0$ est placée au centre du câble.

- 28 – En traduisant l'équilibre d'un élément de câble cylindrique compris entre les plans situés en z et $z + dz$, montrer que l'angle de torsion statique $\theta(z)$ vérifie l'équation

$$\frac{d^2 \theta}{dz^2} = -\frac{2\tau_m}{\pi G_c R^4} \cos(\varphi_0 + \Delta k z).$$

Le câble a ses deux extrémités bloquées en $z = -\ell/2$ et $z = +\ell/2$, de sorte que

$$\theta\left(-\frac{\ell}{2}\right) = \theta\left(+\frac{\ell}{2}\right) = 0. \quad (10)$$

- 29 – Exprimer l'angle de torsion $\theta(0)$ au centre du câble en fonction de τ_m , ℓ , G_c , R , Δk et φ_0 . Déterminer la plus petite valeur positive de φ_0 permettant de rendre l'angle $|\theta(0)|$ maximal. Expliciter cet angle, noté θ_{\max} , en fonction de τ_m , ℓ , G_c , Δk et R .

On adopte un couple linéique $\tau(z) \vec{e}_z$ extérieur analogue au couple linéique optomécanique du support documentaire, dû à des ondes électromagnétiques guidées, de longueur d'onde dans le vide λ_0 . Avec les notations du document, pour une puissance moyenne $\mathcal{P} = a_x^2 = a_y^2$, il vient

$$\tau(z) = \eta \frac{\Delta k}{\omega} (2a_x a_y) \cos(\varphi_0 + \Delta k z).$$

Les valeurs numériques associées au modèle présent sont les suivantes : $\lambda_0 = 1,5 \times 10^3$ nm , $\mathcal{P} = 10^2$ μ W, $\ell = 10,5$ μ m, $\eta = 1$, $R = 2 \times 10^2$ nm et $G_c = 5 \times 10^{10}$ Pa.

- 30** – Expliciter τ_m en fonction de η , Δk , λ_0 , c et \mathcal{P} . En utilisant la figure 5C, proposer une valeur numérique pour Δk puis calculer l'ordre de grandeur de τ_m .
- 31** – Déterminer l'ordre de grandeur de θ_{\max} . Commenter le résultat.

III.2 – Modes propres de torsion du câble

On poursuit l'étude du câble précédent en régime variable. La masse volumique de son matériau est notée ρ et on pose $J_\ell = \rho \pi R^4 / 2$ son moment d'inertie linéique par rapport à l'axe de torsion (Oz). On suppose toujours que le couple élastique vérifie l'équation (9), que le câble est sans nanopoutre et qu'il est fixé à ses deux extrémités de sorte que les relations (10) restent valides à tout instant pour la fonction $\theta(z, t)$.

- 32** – Définir un mode propre pour un système linéaire oscillant à plusieurs degrés de liberté. Indiquer à quoi correspond un mode propre de torsion pour le câble étudié.
- 33** – Expliciter les pulsations propres de torsion ω_n du câble, lorsque $\tau_m = 0$, en fonction de π , ℓ , G_c , ρ et d'un entier naturel n . Le mode $n = 1$ correspond au mode fondamental. Donner la partie spatiale $\theta_n(z)$ de la fonction $\theta(z, t)$ associée au mode de rang n en lui imposant une amplitude maximale égale à 1 (partie spatiale normalisée).
- 34** – Donner une représentation graphique de la fonction $\tau(z) \theta_1(z)$ pour $z \in [-\ell/2, +\ell/2]$ en utilisant les valeurs de φ_0 et Δk déterminées respectivement dans les questions 29 et 30. Discuter ce tracé relativement au contenu du support documentaire.

III.3 – Amplification de l'amplitude de la torsion

Pour augmenter l'amplitude des oscillations de torsion du guide d'onde, les auteurs de l'article ont choisi de moduler dans le temps le couple mécanique induit par les ondes guidées.

- 35** – Expliquer qualitativement pourquoi le fait de moduler dans le temps le couple mécanique peut permettre d'augmenter l'amplitude de la torsion du guide. Préciser le moyen utilisé par les auteurs pour moduler ce couple mécanique.

On adopte maintenant le modèle suivant :

- On s'intéresse uniquement à l'excitation du guide d'onde suivant le mode de torsion fondamental de pulsation ω_1 .
- On se concentre sur la torsion du guide d'onde en $z = 0$ et on note $\psi(t) = \theta(0, t)$.
- L'élasticité du guide d'onde est modélisée par une constante de torsion effective K .
- Le passage de l'onde électromagnétique dans le guide d'onde produit un couple de torsion effectif

$$T_e(t) = \int_{-\ell/2}^{\ell/2} \tau(z, t) \theta_1(z) dz = \delta T_e \cos(\Omega t)$$

où Ω est la pulsation de modulation de ce couple.

- Au centre du guide (en $z = 0$) est associée par son milieu une nanopoutre de silicium qui lui est parfaitement solidaire (voir notamment la figure 3). Le guide d'onde est colinéaire à l'axe des z et on suppose, pour simplifier l'étude, que la nanopoutre est une barre rigide homogène (longueur $56 \mu\text{m}$, largeur 600 nm , épaisseur 340 nm) située dans le plan (xOy) .
- L'angle de torsion du guide, en son centre, est régi par l'équation

$$I\ddot{\psi}(t) + \alpha\dot{\psi}(t) + K\psi(t) = \delta T_e \cos(\Omega t). \quad (11)$$

36 – En explicitant la signification physique des termes de l'équation (11) et celle des grandeurs I , α et K , détailler la modélisation choisie.

37 – Exprimer l'amplitude des oscillations forcées en fonction de δT_e , K , I , α et Ω .

On donne la masse volumique du silicium $\rho \simeq 2,3 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

38 – Déterminer un ordre de grandeur de I puis, à partir de la figure 4C, ceux de K et α . Déduire, avec appui sur les figures 5B et 5C, une estimation de l'amplitude angulaire maximale des oscillations pour une modulation de phase $\delta\varphi_0 \simeq 10^{-2} \text{ rad}$. Commenter.

Partie à dominante chimie

Des histoires d'argent

La découverte de l'argent est vraisemblablement postérieure à celle du cuivre et de l'or. Dès la première dynastie égyptienne, 3500 ans avant l'ère chrétienne, l'argent était déjà employé en joaillerie. Au VI^e siècle, l'île d'Égine introduisit la monnaie d'argent en Grèce et tous les autres États se mirent à frapper des monnaies en argent. L'argent entre également dans la composition de différents alliages tels que l'électrum (un alliage natif d'or et d'argent). Dans des temps reculés, on conférait souvent à l'électrum des capacités magiques. C'est par ailleurs le premier alliage à avoir été utilisé par l'homme : bijoux, petits outils, pièces de monnaie.

L'argent est un métal précieux, devenu un métal industriel beaucoup plus que l'or, dont les trois quarts sont voués à la bijouterie-joaillerie. Les applications industrielles tiennent soit à une propriété très spécifique comme la photosensibilité des sels d'argent utilisés en photographie, soit à plusieurs propriétés conjointes, comme son excellente conductivité électrique et thermique, son pouvoir réflecteur ou même les propriétés bactéricides de l'argent colloïdal. Il est donc aussi bien utilisé dans l'industrie photographique, dans l'industrie électrique et électronique, dans l'industrie optique, que dans l'industrie médicale et pharmaceutique.

Le plus ancien procédé de métallurgie extractive de l'argent est la coupellation, qui fut introduite en Méditerranée par les Phéniciens. L'amalgamation, déjà connue des Romains, fut introduite par les Espagnols dans les mines du Mexique au XVI^e siècle. La cyanuration découverte au début du XX^e siècle a remplacé tous les autres procédés pour le traitement des minerais d'argent proprement dits et des minerais d'argent associé à l'or. Le raffinage de l'argent s'effectue par électrolyse en milieu nitrique.

Les ressources mondiales inventoriées en 1997 sont voisines de 770000 tonnes d'argent métal. Pour une bonne part d'entre elles, l'argent est associé à des métaux de base (cuivre, plomb et zinc), mais dans les récentes découvertes, il est surtout associé à l'or dans des gisements mixtes or-argent. Les réserves économiques en 2001 s'élèvent à plus de 282000 tonnes d'argent métal, assez bien réparties sur l'ensemble des continents. Elles correspondent à environ 16 ans de consommation. Il est donc impératif de recycler ce métal au maximum.

Ce sujet tourne autour de l'argent, de sa métallurgie, de son recyclage de ses nombreuses applications notamment dans les nanotechnologies.

DONNÉES ET DOCUMENTS :

Sauf indication contraire, les grandeurs indiquées sont données à $T = 298 \text{ K}$ et à pression atmosphérique.

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

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

Célérité de la lumière : $3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

$(RT/F) \times \ln 10 = 0,060 \text{ V}$

Masses molaires : $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Au}) = 197,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique : $\rho_{\text{Ag}} = 10,5 \text{ g.cm}^{-3}$

Rayon métallique de l'argent : $R_{\text{Ag}} = 144,5 \text{ pm}$

Rayon métallique de l'or : $R_{\text{Au}} = 144,2 \text{ pm}$

Composition de l'air : 20 % O_2 et 80 % N_2

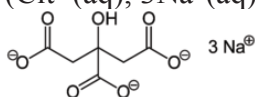
Constante globale de formation du complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$: $\beta = 2,9 \times 10^{13}$

Produit de solubilité de AgCl(s) : $K_s = 1,0 \times 10^{-10}$

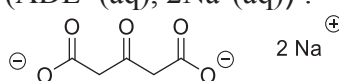
Températures de changement d'état :

Espèce	Ag	Ag ₂ O	Pb	PbO
Température de fusion / K	1235	1380	588	1160

Citrate de sodium
($\text{Cit}^{3-}(\text{aq}), 3\text{Na}^+(\text{aq})$) :



Acetonedicarboxylate de sodium
($\text{ADE}^{2-}(\text{aq}), 2\text{Na}^+(\text{aq})$) :



Couple redox associé : $\text{ADE}^{2-}(\text{aq}), \text{CO}_2(\text{aq})/\text{Cit}^{3-}(\text{aq})$

Acide citrique H_3Cit : $\text{pK}_{a1} = 3,1$; $\text{pK}_{a2} = 4,8$; $\text{pK}_{a3} = 6,4$

Potentiels standard d'oxydo-réduction par rapport à l'ESH :

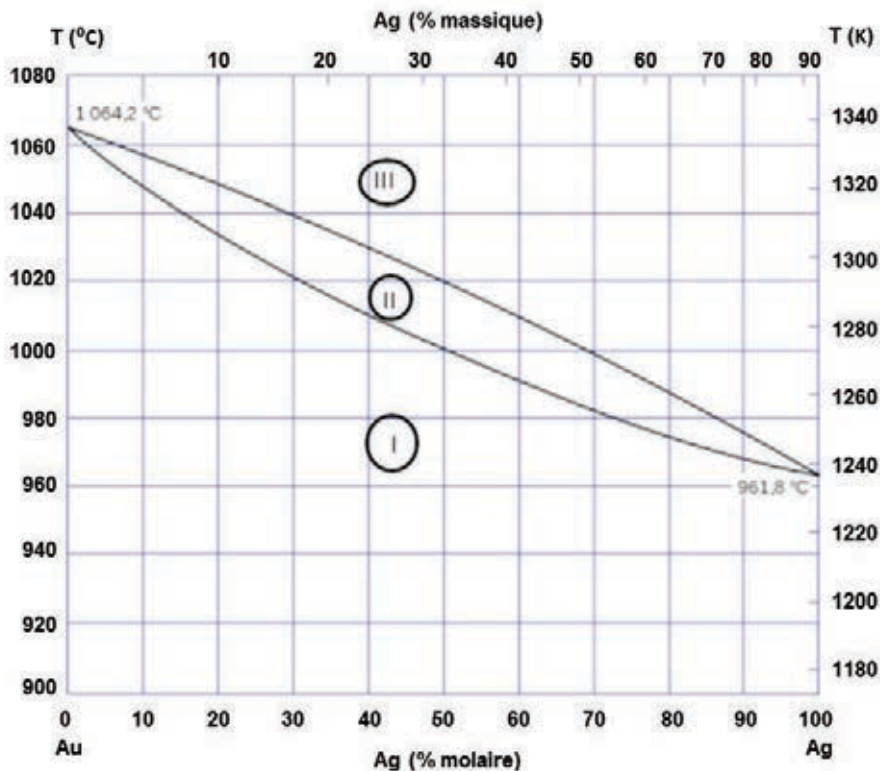
Couple redox	$\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag(s)}$	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O(l)}$
E° / V	0,80	0,00	1,23

Remarque : $E(\text{ADE}^{2-}(\text{aq}), \text{CO}_2(\text{aq})/\text{Cit}^{3-}(\text{aq})) < -0,01 \text{ V}$ si $\text{pH} > 8$

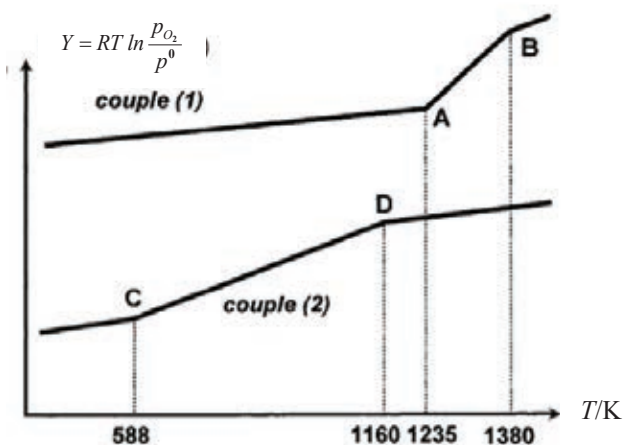
Document 1. Classification périodique des éléments

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
I																			He
II																			Ne
III																			Ar
IV										Co									Kr
V											Ag								Xe
VI											Au			Pb					Rn
VII																			

Document 2. Diagramme binaire solide/liquide Au – Ag



Document 3. Diagramme d'Ellingham pour l'argent et le plomb



Équation des segments de droites

Ag₂O(s)/Ag, couple (1)

$T < 1235 \text{ K}$

$$Y_1 = -62,2 \times 10^3 + 132,4 \times T \text{ en J.mol}^{-1}$$

$1235 \text{ K} < T < 1380 \text{ K}$

$$Y_1' = -107,4 \times 10^3 + 168,8 \times T \text{ en J.mol}^{-1}$$

PbO(s)/Pb, couple (2)

$T < 588 \text{ K}$

$$Y_2 = -448,4 \times 10^3 + 219 \times T \text{ en J.mol}^{-1}$$

$588 \text{ K} < T < 1160 \text{ K}$

$$Y_2' = -425 \times 10^3 + 198,8 \times T \text{ en J.mol}^{-1}$$

Document 4 : Recyclage des bains photographiques (BUP N° 857 Vol 97, octobre 2003, p1297)

Malgré le développement de la photographie numérique, la consommation d'argent dans les émulsions photographiques continue de croître. Elle est actuellement, par exemple, de près de 2600 tonnes par an aux États-Unis dont 14 % dans les radiographies par rayons X. Les films contiennent de 2 à 15 g d'argent par kilogramme de film et un fixateur usé renferme de 4 à 7 g d'argent par litre.

L'argent des films peut être récupéré par lavage à l'aide d'une solution bouillante de soude dans l'éthanol puis électrolyse. L'argent contenu dans le fixateur est, de plus en plus, récupéré en continu, par électrolyse, dans les installations de développement. En 1991, fonctionnaient, en France, plus de 3000 électrolyseurs qui récupéraient ainsi plus de 140 tonnes d'argent par an. Dans le fixateur (solution de thiosulfate de sodium), l'argent se retrouve sous forme complexée, par exemple : $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}(\text{aq})$. L'électrolyse entre une anode en graphite et une cathode en acier inoxydable permet, outre la récupération de l'argent qui se dépose sur la cathode, la régénération du bain de thiosulfate. La tension d'électrolyse est comprise entre 1 et 3 V.

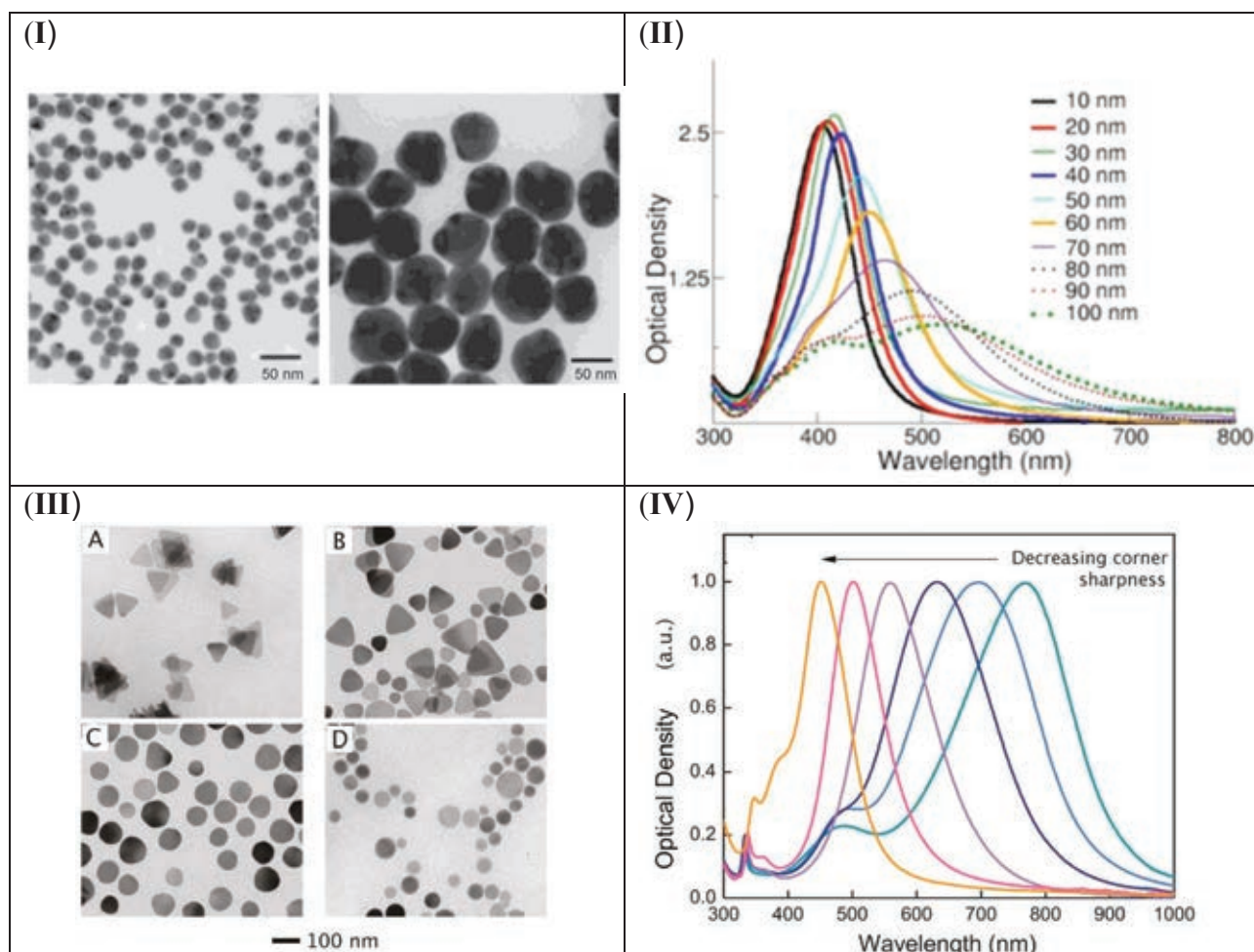
Document 5. Protocol for the synthesis of silver nanoparticles (from *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 945-951 ; *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 6573–6576 and *Chem. Mater.* **2014**, 26, 2836–2846)

The simplest and the most commonly used bulk-solution synthetic method for metal nanoparticles is the chemical reduction of metal salts. Silver colloids were prepared by the Turkevich method employing sodium citrate, which serves the dual role of a reductant and stabilizer.

A 100-mL sample of aqueous trisodium citrate (7.0 mmol.L^{-1}) was prepared in a 250-mL flask, at room temperature. The solution was first brought to a boil while being stirred, and then 1.0 mL of 0.1 mmol.L^{-1} aqueous silver nitrate was added to start the reaction. The color of the solution slowly turned into grayish yellow, indicating the reduction of the Ag^+ ions. Heating was continued typically for an additional 15 min, and then the solution was cooled to room temperature before employing for further experimentation. Silver colloids were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM) and UV-Visible spectroscopy. The UV-Visible spectral properties of silver nanoparticles in solution significantly depend on their size and shape.

This simple process tends to produce a large variety of sizes (30-150 nm) and a diversity of shapes in a single reaction. It has been shown that the reduction rate, and consequently the particle morphology, depended on the pH of the solution. At pH = 5.7, the reaction was slow (~2 h) and the product was primarily triangular plates or polygonal particles, whereas at pH = 11.1, the reaction was fast (a few minutes) and the product was a mixture of spherical and rodlike particles. Recently, it has been demonstrated that the use of tannic acid as an additive allows the synthesis of highly monodisperse spherical silver nanoparticles, ranging from 10 to 200 nm depending of the tannic acid concentration.

Document 6. TEM images and UV-Visible absorption spectra of silver nanoparticles (from Sigma Aldrich and *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3669-3712)



(I) TEM images of silver nanoparticles with diameters of 20 nm and 60 nm ; **(II)** Extinction (scattering + absorption) spectra of silver nanoparticles with diameters ranging from 10 - 100 nm at mass concentrations of 0.02 mg/mL ; **(III)** TEM images of silver triangular nanoplates with decreasing corner sharpness (A-D). The sharp cornered triangular plates in (A) were rounded until the particles had a circular disk shape (D) ; **(IV)** The decreasing corner sharpness is correlated with a blue-shift in the extinction spectra of the nanoparticles in solution.

I L'argent, atome, corps simple, dans un alliage

1. Sachant que l'argent et l'or présentent un seul électron de valence de type *s*, donner la configuration électronique fondamentale des éléments qui figurent en gras dans la classification périodique jointe (**document 1**), en s'appuyant sur cette classification et en explicitant le raisonnement.

Pour chacun des quatre éléments, préciser les électrons de valence.

Indiquer les valeurs des nombres d'oxydation attendus pour les éléments Ag et Pb.

2. Préciser la période et la colonne pour l'élément cuivre ($Z = 29$).

L'argent cristallise dans un réseau cubique à faces centrées, cfc ; le paramètre de maille mesuré, a , est égal à 0,4086 nm.

3. Représenter la maille conventionnelle cfc et indiquer la coordinence de l'atome d'argent dans une telle structure. Vérifier que la valeur donnée pour le paramètre de maille mesuré est compatible avec la valeur tabulée du rayon métallique de l'argent.

4. Déterminer la valeur de la masse volumique ρ_{Ag} de l'argent à partir des données cristallographiques. Comparer à la valeur expérimentale.

5. Argumenter à propos du type d'alliage attendu pour la solution solide argent-or.

6. Reproduire l'allure du diagramme binaire solide -liquide Ag/Au donné **document 2** en précisant les noms des courbes particulières. Dans chaque portion de plan, notées I, II et III, préciser le nombre et la nature des phases en présence.

7. On refroidit 100 g d'électrum (de composition 50 % en mole en Ag) de la température 1040 °C à 960 °C; donner l'allure de la courbe d'analyse thermique, c'est-à-dire la courbe qui représente la température T (°C) en fonction du temps t , obtenue en retirant à l'échantillon une quantité de chaleur constante au cours du temps, sans perte de matière. Expliquer, pour chaque rupture de pente, le sens de variation attendu.

8. Donner, à 1010 °C, la composition des deux phases en présence ainsi que leurs masses respectives.

II. obtention du métal; recyclage.

Le procédé le plus simple et le plus ancien de traitement du plomb argentifère est la coupellation : l'alliage plomb-argent est chauffé à haute température en atmosphère oxydante jusqu'à ce que tout le plomb soit oxydé.

Le **document 3** donne le diagramme d'Ellingham de l'argent et du plomb. Ce diagramme, permet d'étudier l'oxydation de l'argent par le dioxygène de l'air en son oxyde $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$. De même le plomb peut être oxydé en son oxyde $\text{PbO}(\text{s})$. Les équations des réactions d'oxydation des deux métaux en leurs oxydes sont écrites avec un nombre stœchiométrique égal à (-1) pour le dioxygène.

Sur ce diagramme on porte en ordonnée la grandeur $Y = RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P^0}$ exprimée en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ en fonction de la température T exprimée en K.

9. Écrire les deux équations modélisant l'oxydation de l'argent solide en son oxyde solide, notée (1), puis celle correspondant à l'oxydation du plomb solide notée (2).

10. Exprimer l'enthalpie libre de la transformation associée à l'équation **(1)**, $\Delta_r G_1(T)$ en fonction de Y et de l'enthalpie libre standard de la réaction **(1)**, $\Delta_r G_1^\circ(T)$. Indiquer ce que devient cette relation à l'équilibre et en déduire l'ensemble des points du diagramme caractérisant un système où coexistent les deux solides $\text{Ag}(s)$ et $\text{Ag}_2\text{O}(s)$, en présence de dioxygène.

11. Préciser à quels phénomènes correspondent sur le graphe les ruptures de pentes aux points **A** et **B**.

Les résultats obtenus dans les questions **10** et **11** pour l'argent et son oxyde sont transposables au couple (PbO/Pb) .

12. Donner la valeur de la pression partielle en dioxygène à l'air libre. On se place à $T = 500 \text{ K}$, à l'air libre : donner les valeurs de $\Delta_r G_1(500)$ et $\Delta_r G_2(500)$. Conclure sur le processus de coupellation.

Le procédé métallurgique actuel est le procédé de cyanuration. Du fait de la grande demande en argent dans le milieu industriel, il est indispensable de recycler au maximum ce métal. Dans ce cadre, le recyclage des bains photographiques utilisés dans l'imagerie médicale est un secteur important.

13. À l'aide du **document 4**, écrire l'équation de la réaction qui modélise l'action du fixateur, c'est-à-dire la mise en solution du chlorure d'argent, solide photosensible utilisé en imagerie médicale, non transformé en argent solide lors du développement. Calculer à 298 K , la valeur de la constante K° associée à cette transformation.

14. Calculer le potentiel standard du couple $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}(\text{aq})/\text{Ag}(s)$. Indiquer la nature de la transformation à opérer pour obtenir l'argent du fixateur sous forme métallique.

15. Donner l'allure des courbes courant-tension sur une anode en graphite et une cathode en acier qui plonge dans le bain de fixateur. On considérera que les systèmes rédox impliqués sont rapides, que le pH de la solution est proche de 5 et que l'activité des gaz éventuellement impliqués dans les processus électrochimiques vaut 1. Conclure sur le processus de recyclage du bain photographique de fixateur.

III. Formation de nanoparticules et applications

16. Le protocole de synthèse des nanoparticules d'argent est décrit dans le **document 5**. Écrire les deux demi-équations électroniques modélisant l'oxydo-réduction des couples mis en jeu. Donner l'équation modélisant le processus de formation des nanoparticules. Commenter la faisabilité thermodynamique de cette réaction si $\text{pH} > 8$.

Indiquer comment évolue le potentiel redox du réducteur en fonction du pH.

17. Expliquer comment le citrate de sodium joue également le rôle de stabilisant et permet de limiter la taille des agrégats. Préciser la nature des interactions mises en jeu.

18. Expliquer l'influence du pH sur les interactions entre l'ion citrate et les nanoparticules et donc sur le contrôle de leur forme.

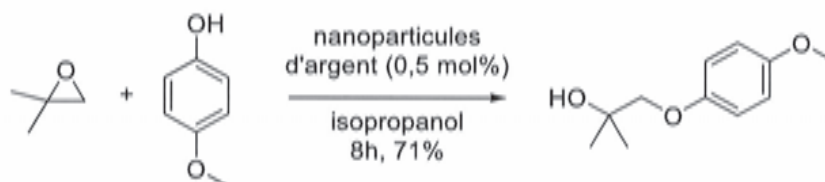
19. Donner le domaine de longueurs d'onde associé au visible. Comparer la taille des particules aux valeurs de longueurs d'onde dans le domaine du visible. Préciser comment s'appellent dans ce cas les interactions rayonnement/particules, ainsi que les conséquences qui en découlent sur l'aspect des solutions de nanoparticules.

20. Calculer la valeur de l'énergie associée à la longueur d'onde maximale d'absorption λ_{\max} égale à 420 nm pour une solution de nanoparticules de taille 40 nm.

21. À l'aide du **document 6**, indiquer l'influence d'une augmentation de la taille des nanoparticules sur la longueur d'onde maximale d'absorption de la solution. Préciser la couleur observée pour une solution de nanoparticules de 10 à 40 nm. Indiquer le changement de couleur observé en passant de telles solutions à une solution de nanoparticules de taille 100 nm.

22. Donner l'influence d'une diminution d'angularité de la forme des nanoparticules sur la longueur d'onde maximale d'absorption de la solution. Indiquer la couleur observée pour une solution de nanoparticules de forme triangulaire avec des angles très pointus.

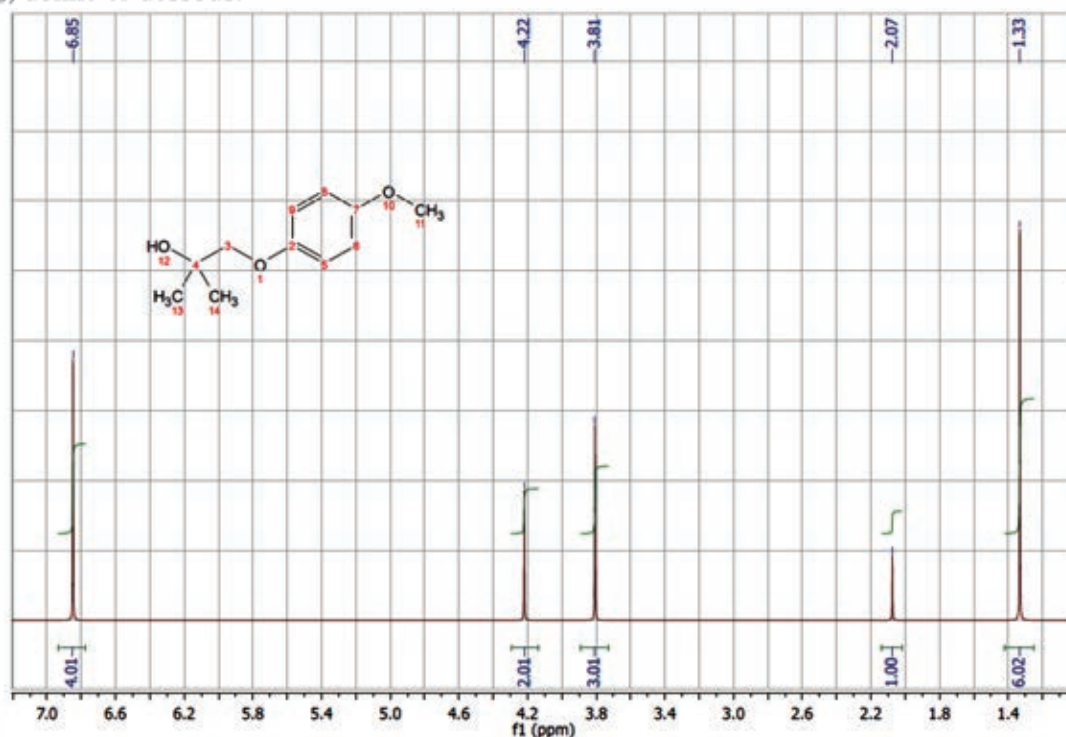
Les nanoparticules d'argent sont employées dans différentes applications industrielles (de l'alimentation, du textile et des produits cosmétiques et d'hygiène) pour leurs propriétés antibactériennes et antifongiques. Elles sont également responsables de la couleur de certains vitraux. Enfin, elles sont utilisées pour catalyser des réactions de chimie organique, telle que la réaction suivante :



23. Qualifier les différentes espèces intervenant dans cette transformation (réactifs, produits, solvant, catalyseur, etc.). Indiquer de quelle grande catégorie de réaction il s'agit.

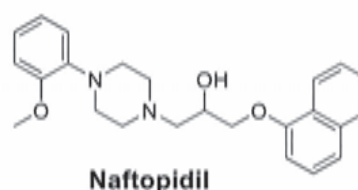
24. Identifier les sites nucléophiles et électrophiles. Indiquer les déplacements électroniques possibles en utilisant le formalisme des flèches courbes.

25. Interpréter le spectre de RMN (300 MHz) du proton du produit obtenu dans le chloroforme deutéré CDCl₃, donné ci-dessous.



26. Citer deux vibrations de liaison au moins dans le produit obtenu, donnant lieu à des absorptions caractéristiques en infra-rouge et donner les ordres de grandeurs des nombres d'onde associés.

Cette réaction d'ouverture d'un époxyde catalysée avec des nanoparticules d'argent a été appliquée à la synthèse du médicament Naftopidil®, représenté ci-contre, en utilisant un époxyde énantiomériquement pur. Le Naftopidil® est utilisé pour le traitement d'une hyperplasie prostatique bénigne.



27. Indiquer le(s) centre(s) asymétrique(s) dans cette molécule. Représenter les molécules de Naftopidil® dans la représentation de Cram et indiquer leur relation de stéréochimie.

28. Par ce procédé, le Naftopidil® est obtenu majoritairement sous sa forme (*S*) avec un excès énantiomérique de 98 %. L'excès énantiomérique *ee* est défini par :

$$ee = \frac{|\%R - \%S|}{\%R + \%S}$$

Calculer dans ce cas les proportions de chacune des molécules.

FIN DE L'ÉNONCÉ