

Devoir Surveillé 4

L'emploi des calculatrices personnelles est autorisé.

Instructions générales

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction. La présentation, la lisibilité, l'orthographe, la qualité de la rédaction, la clarté et la précision des raisonnements entreront pour une part importante dans l'appréciation des copies. En particulier, les résultats non encadrés et non justifiés ne seront pas pris en compte.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.
Le candidat prendra soin de bien numéroter les questions et d'y répondre dans l'ordre sur sa copie.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble 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.

Toutes les données et aides aux applications numériques se trouvent en fin de sujet.

ATTENTION :

- La rédaction doit être faite à l'encre noire ou bleue. Les couleurs doivent être réservées à l'encadrement des résultats et/ou les schémas.
- Les encres vertes et violettes sont interdites.
- Sont interdits également : les stylos plumes, les correcteurs type « Typex » ou « blanco », les stylos à friction.

1 Optique ondulatoire et applications

Technique de photo-inscription d'un capteur FBG (réseau de Bragg sur fibre optique)

DOCUMENT (d'après le site Web « National Instruments »)

<http://www.ni.com/white-paper/11821/fr/>

Le capteur optique FBG (*Fiber Bragg Grating* ou réseau de Bragg sur fibre optique) est l'un des capteurs les plus utilisés industriellement. Ce dispositif (ou interface) transforme les variations de température et/ou de contrainte mécanique en variation de longueur d'onde de la lumière. Un transducteur permet ensuite de réaliser l'acquisition de données.

Le support du capteur est une fibre optique : fil de silice très fin qui transmet la lumière en son sein. Une fibre optique se compose de trois éléments essentiels : le cœur, la gaine et le fourreau de protection. La gaine réfléchit la lumière diffusée vers l'intérieur de la fibre, permettant ainsi sa propagation à travers le cœur avec un minimum de perte. Le fourreau extérieur sert à protéger la fibre de tout dommage physique.

Le capteur optique FBG réfléchit, parallèlement à l'axe, une radiation lumineuse dont la longueur d'onde fluctue avec les variations de température et/ou de contrainte mécanique. Les capteurs FBG sont fabriqués en utilisant les procédés interférentiels : un segment (quelques mm) de fibre photosensible est exposé à une distribution périodique d'intensité lumineuse, essentiellement UV. L'indice de réfraction de la fibre est modifié de façon permanente en fonction de l'intensité lumineuse à laquelle il est soumis. La perturbation périodique de l'indice de réfraction qui en résulte est appelée réseau de Bragg sur fibre (figure A.1).

Lorsqu'un faisceau lumineux à large spectre est envoyé dans une fibre FBG, les réflexions émises par le segment d'indice de réfraction alterné interfèrent de manière constructive uniquement pour la longueur d'onde λ_B particulière, appelée longueur d'onde de Bragg et définie par l'équation de Bragg : $\lambda_B = 2 n_c \times \Lambda$ (relation à admettre) dans laquelle n_c est l'indice de réfraction absolu du cœur de la fibre et Λ le pas du réseau. Le FBG réfléchit donc la radiation de longueur d'onde λ_B tout en transmettant les autres (figures A.2 et 3).

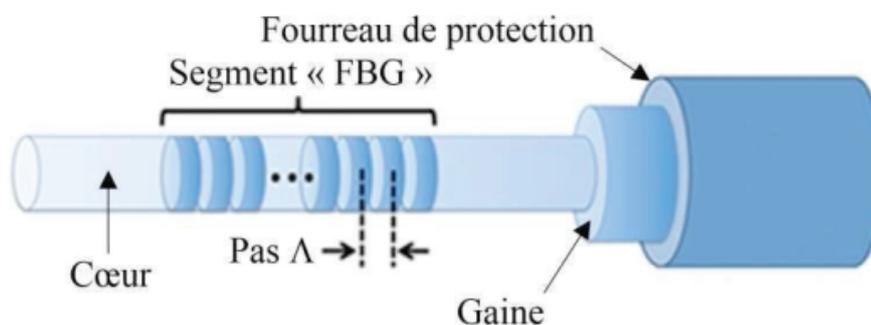
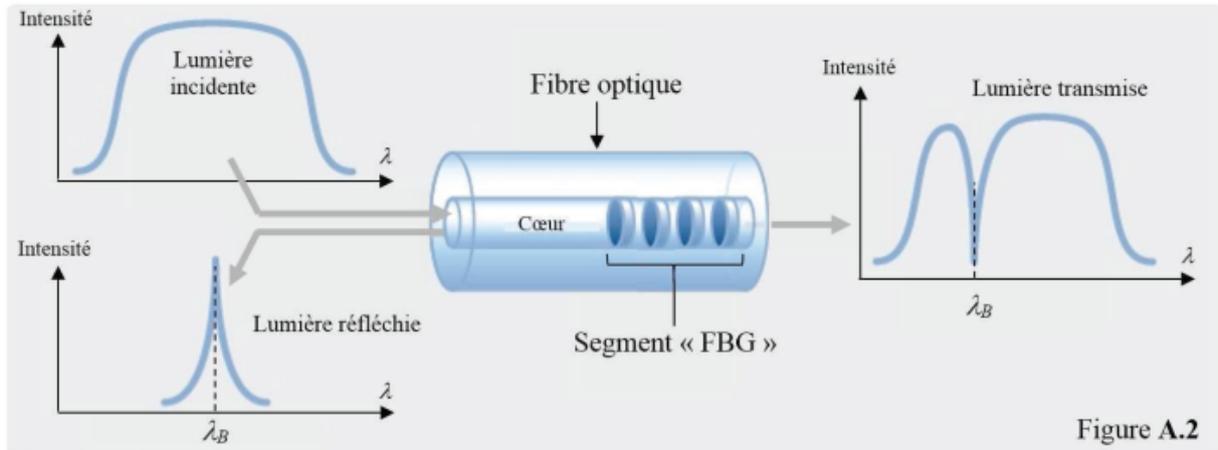


Figure A.1

DOCUMENT (suite)



Les variations de contrainte mécanique et de température affectent à la fois l'indice de réfraction absolu n_c et le pas du réseau Λ d'un FBG, ce qui se traduit par un décalage de la longueur d'onde λ_B réfléchie.

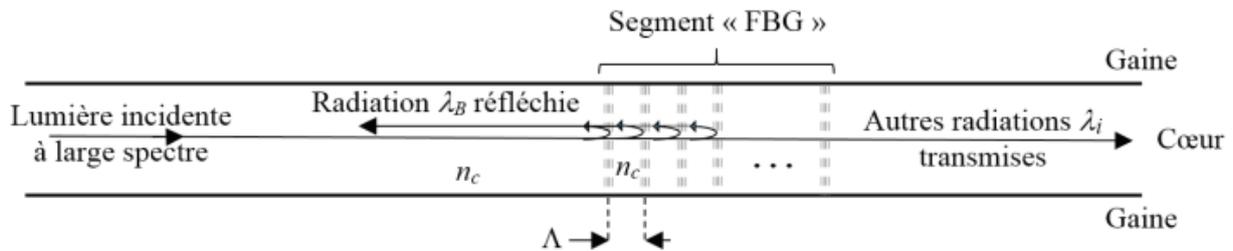


Figure A.3

Aucune connaissance spécifique au chapitre des « lames minces », hors programme dans ce Concours, n'est requise pour traiter ce problème.

Il est proposé, dans cet exercice, « de photo-inscrire » un réseau de Bragg directement à l'intérieur d'une fibre optique, par irradiation transverse interférométrique. Cette méthode consiste à placer la fibre, plus précisément une partie de la fibre dont on a retiré la gaine polymère de protection, dans un champ d'interférences UV réalisé avec un laser.

Le dispositif utilisé est un montage interférentiel appelé « miroir de Loyd ». Les interférences sont ici obtenues en divisant le front d'onde du faisceau laser UV incident à l'aide d'un miroir plan. La fibre est placée perpendiculairement au miroir : elle est donc soumise au champ d'interférences. Le verre étant dopé (avec de l'oxyde de germanium, par exemple), une irradiation UV permet de modifier définitivement son indice de réfraction. La figure d'interférences est constituée de franges rectilignes régulièrement espacées ce qui permet d'introduire une modulation périodique de l'indice de réfraction du cœur de la fibre.

L'espace est rapporté, en coordonnées cartésiennes, à un repère orthonormé direct (Ox, Oy, Oz) de base $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$.

La figure A.4 page 4, donne le schéma de principe de l'installation en représentation plane. La surface du miroir (\mathcal{M}) appartient au plan yOz . L'axe de la fibre est confondu avec l'axe Ox et les rayons UV, parallèles au plan xOz , présentent tous le même angle d'incidence θ avec le miroir.

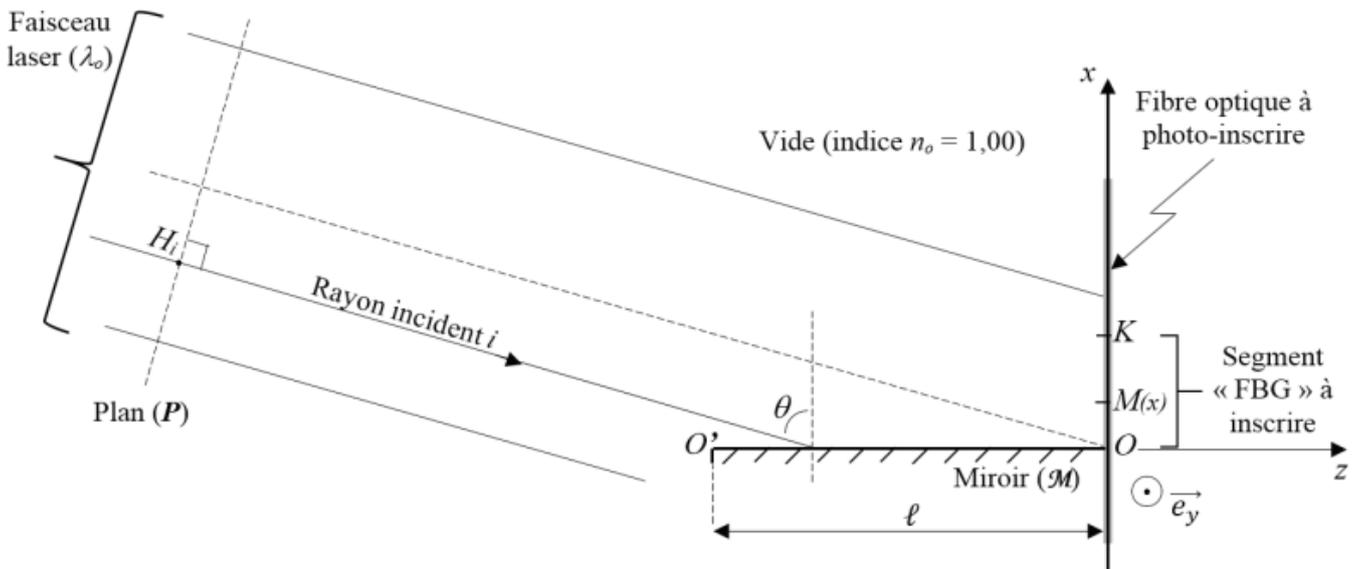


Figure A.4

Le faisceau laser est un faisceau lumineux quasi-monochromatique et cohérent du point de vue spatial et du point de vue temporel. La source utilisée est un laser à exciplexe UV (longueur d'onde λ_0) au fluorure d'argon ArF (notamment utilisé en chirurgie ophtalmique).

La réflexion, sur la surface du miroir, introduit un déphasage supplémentaire $\Delta\varphi = \pi$ et donc une augmentation de $\Delta\delta = \frac{\lambda_0}{2}$ du chemin optique du rayon réfléchi.

Le segment « FBG », de longueur $e = OK$, est destiné à réfléchir une certaine radiation de Bragg, de longueur d'onde λ_B .

- La fibre optique est un guide d'onde qui exploite les propriétés réfractrices de la lumière. Le confinement de l'onde à l'intérieur du cœur est assuré par les multiples réflexions à l'interface des deux matériaux cœur-gaine.
 - À quelle condition les indices absolus de réfraction (n_c pour le cœur et n_g pour la gaine) permettent-ils ces réflexions totales ?
 - Donner un ordre de grandeur numérique du diamètre Φ du cœur de la fibre.
- Quelle est la principale caractéristique de la phase $\varphi(H_i)$ de chacun des points H_i du plan (P) (figure A.4), orthogonal aux rayons incidents laser ?
- Deux rayons lumineux issus du faisceau laser interfèrent au point $M(x)$ de l'axe Ox . Le premier, noté (1) parvient en M directement sans déviation. Le second, noté (2), parvient en ce même point M , mais après une réflexion sur le miroir, conformément aux lois de Descartes.
 - Recopier sommairement le schéma de la figure A.4 et le compléter avec le tracé des deux rayons (1) et (2).
 - Même question pour les deux rayons de même type qui interfèrent au point K , limite supérieure du champ d'interférences, avec $OK = e$ (longueur du segment « FBG » à photo-inscrire au sein de la fibre).
 - En déduire la relation entre la longueur e , l'angle d'incidence θ et la longueur $\ell = O'O$ du miroir.
 - Sans oublier le déphasage lié à la réflexion, déterminer, en fonction des données de l'énoncé, l'expression de la différence de marche (ou différence de chemins optiques) $\delta_{2-1}(M) = \delta_{2-1}(x)$ entre les deux rayons (1) et (2) qui interfèrent au point $M(x)$.

4. Les franges d'interférences sont parallèles à l'axe Oy . Au point $M(x)$ de l'axe Ox , les interférences sont destructives (frange noire) si la différence de marche $\delta_{2,1}(M)$ entre les deux rayons qui interfèrent est un multiple impair de demi-longueurs d'onde $\frac{\lambda_0}{2}$.
- En déduire la différence de marche $\delta(O)$ au point O ($x = 0$ m). La frange d'interférences est-elle brillante ou noire en O (frange d'ordre $p = 0$) ?
 - Exprimer, en fonction de p , λ_0 et θ , l'ordonnée x_p de la frange noire d'ordre p .
 - En déduire l'expression de l'interfrange i sur la figure d'interférences, en fonction de λ_0 et θ .
5. *Application numérique* : $\lambda_B = 1,55 \times 10^{-6}$ m ; $\lambda_0 = 1,93 \times 10^{-7}$ m ;
 $n_c = 1,50$; $n_o = 1,00$; $e = 5,00 \times 10^{-3}$ m.
- Calculer le pas Λ nécessaire, dans le segment « FBG » au cœur de la fibre, à la réflexion de la radiation de longueur d'onde λ_B .
 - Sachant que l'interfrange i est nécessairement identique à Λ , calculer l'angle d'incidence θ .
 - En déduire la longueur $\ell = O'O$ du miroir.
 - Calculer le nombre N de franges brillantes, donc de fines couches photosensibles irradiées et dont l'indice local a définitivement été modifié.
 - Ce capteur optique est soumis à une contrainte extérieure non précisée ici, qui modifie les caractéristiques du segment « FBG » : augmentation relative du pas Λ du réseau de 10^{-2} et baisse relative de l'indice n_c de 2×10^{-2} . Calculer la variation $\Delta\lambda_B$ de la longueur d'onde de Bragg λ_B .

Partie B

La couleur des plumes d'oiseaux

DOCUMENT (d'après les travaux du Professeur Maurice Pomarède, Ornithologue)

Les couleurs prises par les plumes d'oiseaux peuvent être classées en deux catégories : les couleurs pigmentaires et les couleurs structurales.

Les couleurs pigmentaires

Deux grandes familles de pigments produisent les couleurs des plumes : les caroténoïdes et les mélanines.

- Les **caroténoïdes** proviennent de l'alimentation et se retrouvent souvent à l'extrémité de la plume. Ils donnent des couleurs allant du rouge au rose très dilué et du jaune vif au crème en passant par le jaune pâle. Les éleveurs, en donnant une pâtée enrichie en un caroténoïde très actif (la *canthaxanthine*), peuvent, par exemple, faire passer les plumes de leurs canaris, d'une couleur terne au rouge vif.
- La **mélanine** est synthétisée par l'organisme. La mélanine, donne la couleur sombre (noire ou brune), ce qui est dû au fait que ce pigment absorbe une majorité des radiations lumineuses qu'il reçoit.

Les couleurs structurales

De part et d'autre du tube central (rachis) de la plume, s'étalent des réseaux très finement entrelacés dont seule l'observation microscopique révèle l'architecture régulière. Ces réseaux sont constitués de centaines de tigelles parallèles : les barbes. Chacune de ces barbes est elle-même une plume en miniature. Une barbe porte des centaines de petites barbules (figures **B.1** et **B.2**, page 6).

Il n'y a pas de pigment bleu chez les oiseaux où pourtant cette couleur est bien répandue. Chez eux, le bleu est produit par diffraction, provoquée par des microstructures. Le bleu des oiseaux est une couleur structurale. Deux types principaux de microstructures s'observent chez les oiseaux.

DOCUMENT (suite)

- Les **microgranules**, dont la taille est de l'ordre de quelques $0,1 \mu\text{m}$ (comme celui des longueurs d'onde des radiations lumineuses), sont des grains situés dans des couches fines parallèles, transparentes et empilées (essentiellement pour les plumes de passereaux). Ces couches sont localisées dans les barbes des plumes. Ces microgranules diffractent les radiations de courte longueur d'onde et donc le bleu, alors que les autres radiations pénètrent dans la moelle des barbes où la mélanine noire les absorbe.
- Les **microlamelles** parallèles, régulièrement écartées, essentiellement gravées au fond de microalvéoles creusées en ligne à la surface des barbules, forment un réseau par réflexion et constituent le second type de microstructure (figures **B.2** et **B.3**). Leur écartement est de l'ordre de quelques $0,1 \mu\text{m}$ (comme celui des longueurs d'onde des radiations lumineuses). Chaque microlamelle diffracte donc la lumière en devenant une source secondaire. En revanche, lorsque les rayons lumineux parviennent entre deux microlamelles, ils sont absorbés par une couche de mélanine noire (figure **B.4**, page 7). Quand l'incidence de la lumière varie, la différence de chemin optique parcouru par les rayons lumineux, réfléchis par deux microlamelles voisines, varie aussi. Ainsi, en inclinant une plume du cou d'un canard dans un rayon de soleil, on peut voir un violet succéder à un vert clair. En revanche, un canard dépourvu de mélanine présente un plumage blanc.

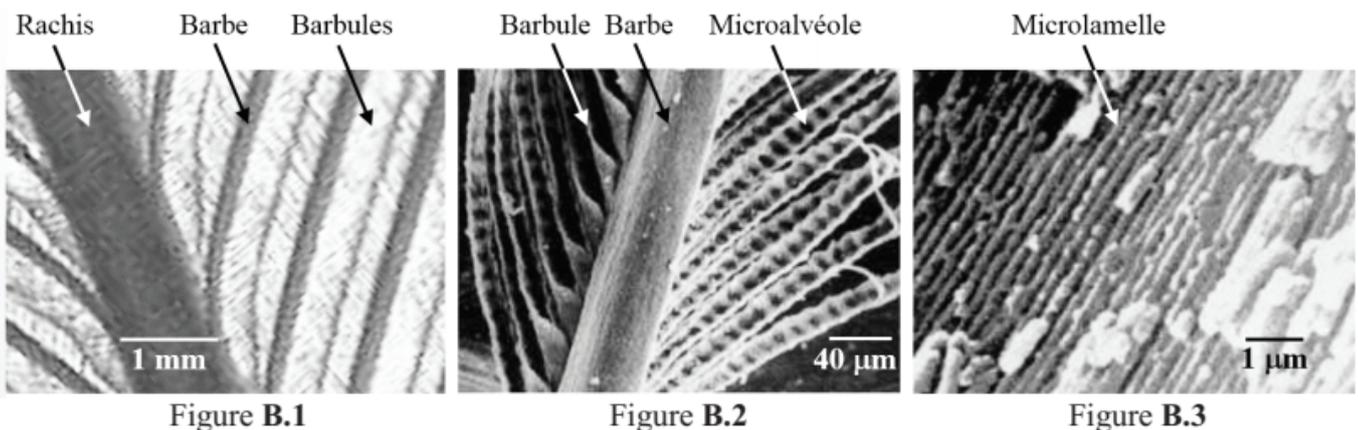


Figure B.1

Figure B.2

Figure B.3

L'espace est rapporté, en coordonnées cartésiennes, à un repère orthonormé direct (Ox, Oy, Oz) de base $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$.

En plumage nuptial, le canard colvert mâle présente, au soleil, une tête parée de couleurs brillantes caractéristiques. Chacune des plumes du cou peut être considérée comme un réseau plan par réflexion, comportant un très grand nombre de traits parallèles, rectilignes, réfléchissants et espacés de manière régulière. L'espacement h est appelé le pas du réseau. Chaque microlamelle, assimilable à un trait fin, diffracte la lumière reçue dans toutes les directions vers le demi-espace traversé par la lumière incidente et les ondes réfléchies interfèrent (figure **B.4**, page 7).

L'étude du réseau par réflexion peut s'effectuer de façon identique à celle du réseau par transmission. Le réseau est éclairé par un faisceau parallèle de lumière blanche polychromatique (lumière solaire). i est l'angle d'incidence et θ l'angle précisant la direction d'observation à l'infini après réflexion, ces angles étant définis algébriquement, relativement à la normale au réseau et dans le sens trigonométrique (figure **B.5**, page 7).

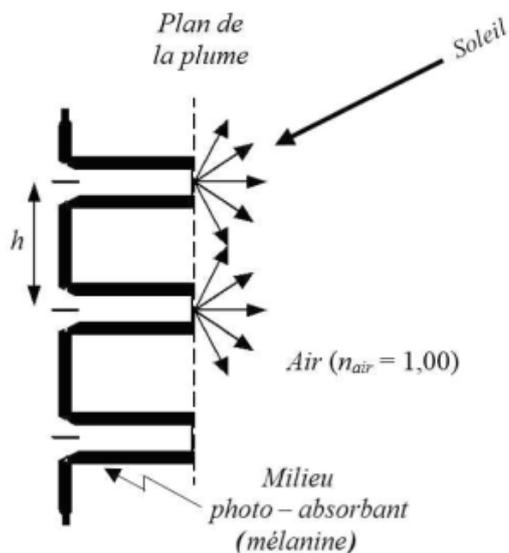


Figure B.4

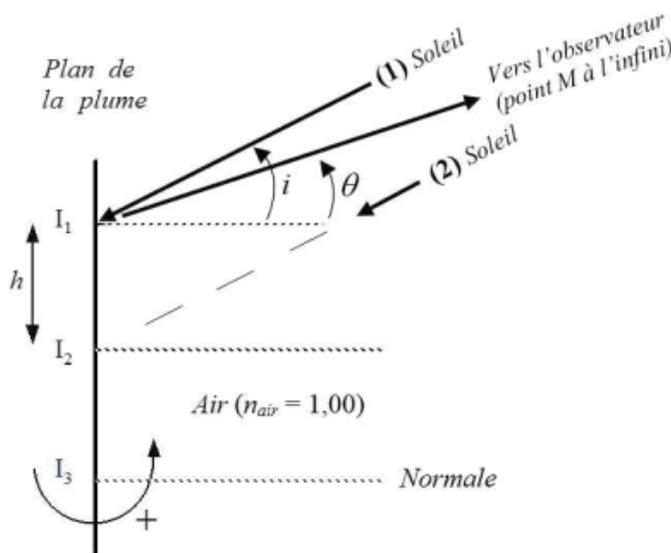


Figure B.5

Données :

- $-1 \leq \sin x \leq +1$;
- Pas du réseau $h = 570 \text{ nm}$;
- Spectre visible : $\lambda \in [400 \text{ nm} ; 750 \text{ nm}]$;
- Couleurs et longueurs d'onde :

Couleur	Longueur d'onde λ (nm)	Couleur	Longueur d'onde λ (nm)
Infrarouge	750-1000	Vert-bleu	495-520
Rouge	625-750	Cyan	490-495
Orange	600-625	Bleu azur	465-490
Jaune	585-600	Bleu	440-465
Vert-jaune	575-585	Violet	400-440
Vert	520-575	Ultraviolet	300-400

1. Le soleil peut être considéré, en première approximation, comme une source lumineuse quasi-punctuelle et infiniment éloignée. Quelle particularité géométrique présentent alors ses rayons qui arrivent à la surface de la Terre ?
2. Recopier sommairement la figure B.5 et la compléter en faisant apparaître clairement la différence de marche (ou de chemin optique) $\delta_{2-1}(M)$ entre deux rayons (2) et (1) provenant du soleil et qui se réfléchissent, respectivement aux points I_2 et I_1 , sur deux traits adjacents (de la plume-réseau) vers un point M situé à l'infini (observateur éloigné), dans la direction définie par l'angle θ .
3. Établir l'expression de cette différence de marche $\delta_{2-1}(M)$ en fonction du pas h et des angles i et θ .
4. En déduire la relation entre θ_k , i , h , λ et l'ordre k d'un maximum d'intensité, lié à des interférences constructives (formule du réseau par réflexion).

5. Une plume est éclairée sous incidence normale (angle i nul) par la lumière solaire et est soumise au phénomène de diffraction à l'infini.
- Quelles sont, pour les radiations du visible, les valeurs possibles de l'ordre k des interférences constructives ?
 - Pour chacune de ces valeurs de k , indiquer le domaine de radiations qui bénéficie de ces interférences constructives ?
6. Le cou d'un colvert, considéré comme un cylindre d'axe Oz et de section circulaire uniforme, est éclairé par les rayons du soleil (figure B.6). Un observateur éloigné, qui tourne le dos au soleil, examine, en différents points P , les plumes tangentes à la surface cylindrique. Les rayons solaires incidents et les rayons reçus par l'œil du promeneur sont parallèles à l'axe Oy et appartiennent au plan xOy . Il s'agit de déterminer la couleur des plumes constatée par l'œil de l'observateur aux différents points P (tableau B.1) définis par l'angle \widehat{POx} sur la figure B.6.

Point P	Angle \widehat{POx} (degrés)	i (degrés)	θ (degrés)
A	0	- 90	- 90
B	30	- 60	- 60
C	45	- 45	- 45
D	60	- 30	- 30

Tableau B.1

Recopier le tableau B.2 ci-dessous en le complétant.

Point P	$\left \frac{k\lambda}{h} \right $	Ordre $ k $	λ (nm)	Couleur observée
A				
B				
C				
D				

Tableau B.2

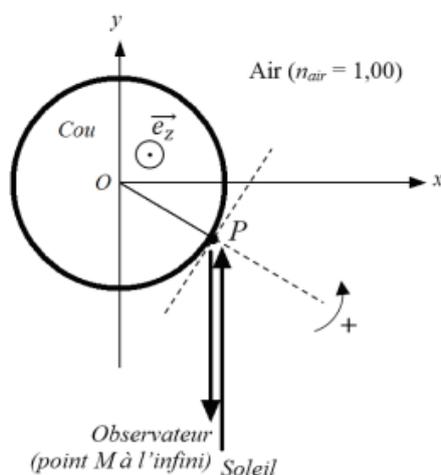


Figure B.6

2 Autour de la guitare électrique (Suite du DS3)

On s'intéresse ici à l'analogie entre une onde électromagnétique dans une cavité résonante et la corde d'une guitare.



Document 1. Expressions mathématiques

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{a})) = \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div}(\vec{a})) - \Delta(\vec{a})$$

Document 2. Données numériques

$\sqrt{2} \approx 1,4$	$\frac{90}{\sqrt{2}} \approx 64$	$\frac{2}{75} \approx 2,7 \cdot 10^{-2}$	$\frac{7}{1,5} \approx 4,7$	$\frac{\sqrt{5}}{5,3} \approx 0,42$
------------------------	----------------------------------	--	-----------------------------	-------------------------------------

Document 3. Relations de passage entre deux milieux

Soit $\sigma(M)$ la densité surfacique de charge au point M , $\vec{j}_s(M)$ la densité surfacique de courants ($\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$), les relations suivantes résument la relation de passage des champs électriques et magnétiques à la traversée de la surface :

$$\vec{E}(M_2) - \vec{E}(M_1) = \frac{\sigma(M)}{\epsilon_0} \vec{n}_{1 \rightarrow 2} \quad \text{et} \quad \vec{B}(M_2) - \vec{B}(M_1) = \mu_0 \vec{j}_s(M) \wedge \vec{n}_{1 \rightarrow 2}$$

où l'on note $\vec{n}_{1 \rightarrow 2}$ la normale au point M de l'interface, orientée du milieu 1 vers le milieu 2, M_1 et M_2 deux points dans chaque demi-espace au voisinage du point M .

2.1 Onde dans une cavité résonante

2.1.1 Conducteur parfait

25) Rappeler la loi d'Ohm locale ainsi que la définition d'un conducteur parfait. Justifier que le champ électrique \vec{E}_{cond} est nul à l'intérieur d'un conducteur parfait.

2.1.2 Propagation d'une onde électromagnétique dans le vide

26) Ecrire les équations de Maxwell dans le vide, sans charges ni courants, en précisant tous les termes entrant dans leur composition.

27) En déduire l'équation de propagation satisfaite par le champ électrique \vec{E} dans le vide, sans charges ni courants. Que représente le terme $\mu_0 \epsilon_0$ dans cette équation ?

On se place en coordonnées cartésiennes et on considère le vecteur :

$$\vec{E}_1(x, t) = E_1 \left(t - \frac{x}{c} \right) \vec{u}_y \quad \text{où } \vec{u}_y \text{ est un vecteur unitaire et } c \text{ la célérité de la lumière dans le vide}$$

28) Vérifier que ce vecteur est solution de l'équation obtenue en question 27. Quelles propriétés possède cette solution ?

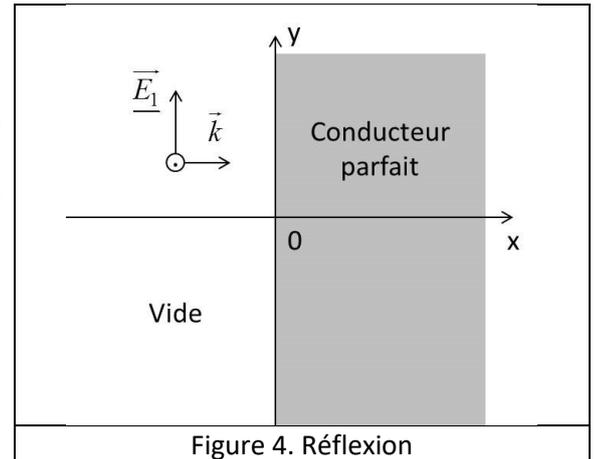
2.1.3 Etude de l'onde incidente

Une onde électromagnétique arrive en incidence normale sur un conducteur parfait occupant le demi-espace $x > 0$ (Figure 1).

On suppose que le champ électrique s'écrit en coordonnées cartésiennes et en représentation complexe :

$$\vec{E}_1(x, t) = E_0 \exp(i(\omega t - kx)) \vec{u}_y$$

où E_0 et k sont des constantes.



29) Quel est l'état de polarisation de cette onde ?

30) Que représente k ? Donner la relation reliant k à c .

2.1.4 Etude de l'onde résultante :

L'onde réfléchie est une onde monochromatique de même pulsation. On cherche alors le champ électrique réfléchi complexe sous la forme :

$$\vec{E}_r(x, t) = \vec{E}_{r0}(x) \exp(i\omega t)$$

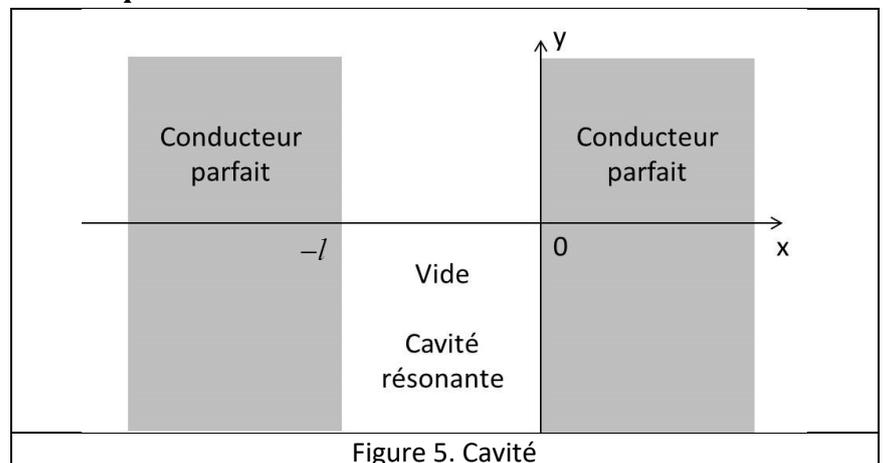
31) En utilisant la relation de passage, montrer que $\vec{E}_{r0}(0) = -E_0 \vec{u}_y$. En déduire \vec{E}_r .

32) Déterminer l'expression $\vec{E}_{vide}(x, t)$ du champ électrique total en fonction de E_0 , ω et c . On donnera le résultat sous forme du produit de deux fonctions sinusoïdales. Quelle est la particularité de cette onde et son nom ?

33) Déterminer les positions des nœuds du champ électrique \vec{E}_{vide} en fonction de la longueur d'onde.

2.1.5 Cavité résonante : quantification de la fréquence

Pour former la cavité résonante on ajoute un deuxième conducteur parfait placé dans le demi-espace $x < -l$ (Figure 5).



34) Quelle(s) autre(s) condition(s) la présence de ce deuxième conducteur parfait impose-t-elle au champ électrique \vec{E}_{vide} ?

35) Montrer que ceci impose une quantification de la pulsation des ondes pouvant s'établir dans la cavité avec $\omega_n = n\omega_0$ où n est un entier. Expliciter ω_0 en fonction de c et l .

36) En déduire, que pour l'onde harmonique de pulsation $\omega_n = n\omega_0$, le champ électrique $\vec{E}_n(x, t)$ dans la cavité prend la forme :

$$\vec{E}_n(x, t) = A \sin(\alpha x) \sin(\beta t) \vec{u}_y$$

en explicitant α , β en fonction de ω_0 , c et n .

2.2 Analogie avec la corde de guitare

2.2.1 Caractéristiques

37) Déterminer la masse linéique μ d'une corde en acier de masse volumique ρ , de longueur l et de diamètre D .

38) Déterminer la section Σ en mm^2 et la longueur l d'une corde de masse $m = 3,6g$. On donne $\rho = 8000kg.m^{-3}$ et $\mu = 6g.m^{-1}$.

2.2.2 Analogie avec l'onde électromagnétique

On assimile la corde de guitare à une corde inextensible sans raideur de masse linéique constante μ , tendue par une tension de module T_0 . Au repos, elle se confond avec l'axe Ox (Figure 6). On note l la longueur de la corde placée entre les abscisses $x = -l$ et $x = 0$ où la corde est attachée.

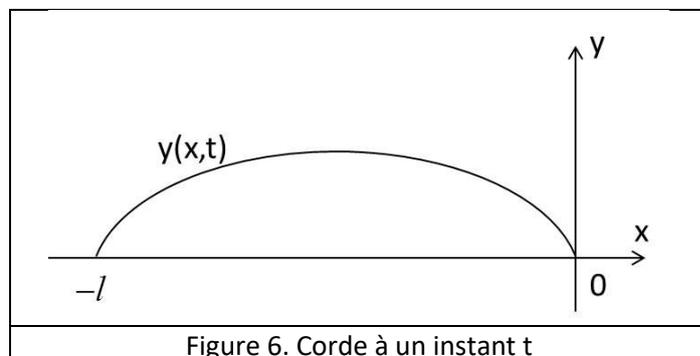


Figure 6. Corde à un instant t

On étudie les vibrations de la corde dans le plan Oxy , c'est-à-dire les petits mouvements transversaux selon Oy , de part et d'autre de cette position de repos.

On cherche à utiliser l'analogie entre l'élongation $y(x, t)$ de la corde vibrante fixée à ses deux extrémités et le champ électrique dans une cavité résonante.

On admet que $y(x, t)$ vérifie l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} - \frac{T_0}{\mu} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0$$

39) Analyser la dimension du terme $v = \sqrt{\frac{T_0}{\mu}}$. Quel est le terme correspondant à v pour une onde électromagnétique ? Que représente le terme v vis-à-vis de la propagation d'une onde le long de la corde ? Application numérique : Calculer v pour $T_0 = 120N$.

40) Par analogie avec l'onde électromagnétique dans la cavité résonante, expliciter la pulsation ω_0 du mode fondamental s'établissant sur la corde en fonction de v et l .

41) Par analogie avec l'onde électromagnétique dans la cavité résonante, donner une expression de $y_n(x, t)$ compatible avec l'équation de propagation et les conditions aux limites. On notera Y_{0n} l'amplitude de cette onde.

Les conditions aux limites imposent donc une quantification de la pulsation $\omega_n = n\omega_0$.

42) Dessiner l'allure de la corde à $t = \frac{2\pi}{\omega_n}$ et $t = \frac{\pi}{2\omega_n}$ pour $n = 1, 2, 3$.

Spectre d'une corde de guitare :

On donne pour une corde pincée (guitare), la valeur de l'amplitude de l'harmonique d'ordre n :

$$Y_{0n} = 0 \text{ pour } n \text{ pair et } Y_{0n} = \frac{C}{n^3} \text{ pour } n \text{ impair avec } C \text{ constant}$$

43) Quelles sont les fréquences présentes dans le son émis ? Quelle est la fréquence du son le plus intense ?

44) Tracer le spectre obtenu. Quelle qualité le microphone d'une guitare électrique doit-il présenter ?

3 Obtention de tellure de bismuth

L'effet thermoélectrique est un phénomène qui dépend de la température et de la composition chimique du matériau. Parmi les bons matériaux thermoélectriques à température ambiante, le tellure de bismuth Bi_2Te_3 est couramment utilisé. On élabore, par électrodéposition sur un substrat adapté, des petites cellules de Bi_2 , de diamètres voisins de $50\ \mu\text{m}$, se comportant comme des microgénérateurs thermoélectriques dont la polarité dépend du dopage du matériau (Figure 7).

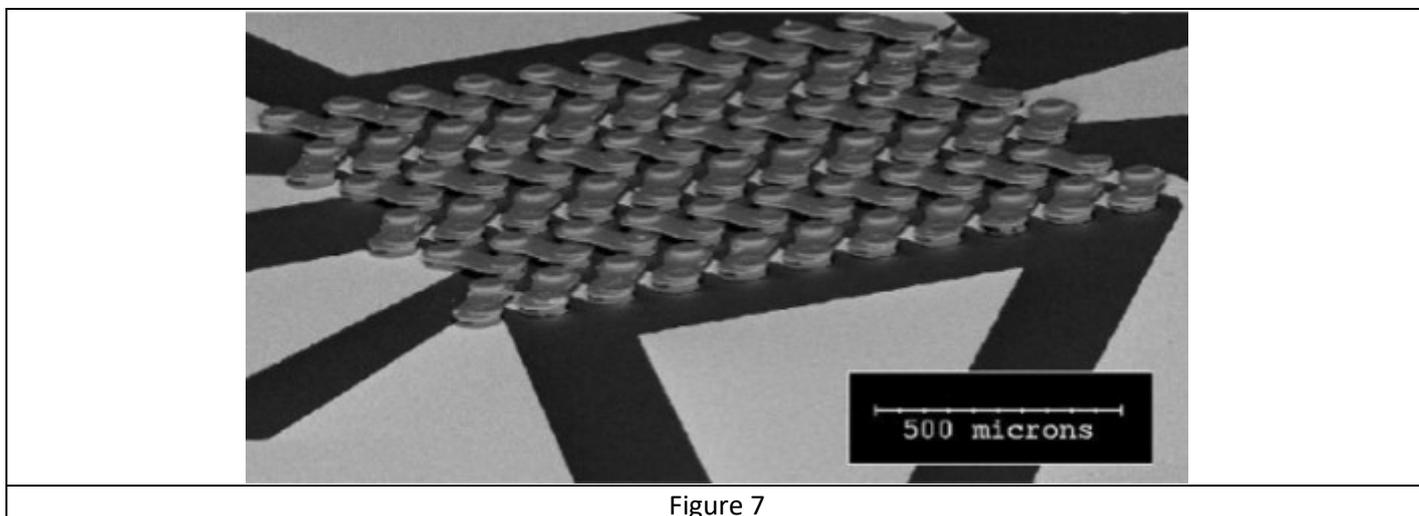


Figure 7

Document 4. Données numériques

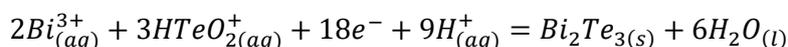
$$3,37 \times 6 \approx 20,2$$

3.1 Introduction

L'élément tellure Te possède 52 électrons, appartient à la cinquième période et à la même colonne de la classification périodique des éléments que l'oxygène O . Sa masse molaire atomique vaut $127,6\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'élément bismuth Bi possède 83 électrons, appartient à la sixième période et à la même colonne de la classification périodique des éléments que l'azote N . Sa masse molaire atomique vaut $209,0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

45) Donner la configuration de la couche de valence du tellure et du bismuth.

L'élaboration par voie électrochimique du tellure de bismuth consiste à placer en solution aqueuse les espèces solubles qui pourront, avec apport d'énergie électrique, réagir sur une électrode adaptée selon la demi-équation électronique suivante :



On admettra que les électrons ne sont pas apportés par un réducteur chimique mais par un dispositif générateur électrique, non étudié dans ce problème, qui achemine les électrons jusqu'à l'électrode. Le solide $Bi_2Te_{3(s)}$ ainsi formé se dépose sur l'électrode. Il convient donc d'étudier le comportement électrochimique du tellure et du bismuth en solution aqueuse.

Pour tout le problème, on utilisera la forme approchée à $T = 298\text{K}$, $\frac{RT}{F} \ln(10) \approx 0,06\text{V}$ et on rappelle que la charge d'une mole d'électrons est égale à 96500C et que $F = 96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$

3.2 Diagramme potentiel-pH du bismuth

Le diagramme simplifié du bismuth (Figure 8) est tracé à $T = 298K$, en prenant sur les frontières et pour les espèces concernées, la concentration des espèces dissoutes égale à $C_0 = 0,01 mol.L^{-1}$ et en ne considérant que les espèces suivantes : $Bi_{(s)}$, $Bi_2O_{5(s)}$, $Bi_2O_{3(s)}$ et $Bi_{(aq)}^{3+}$.

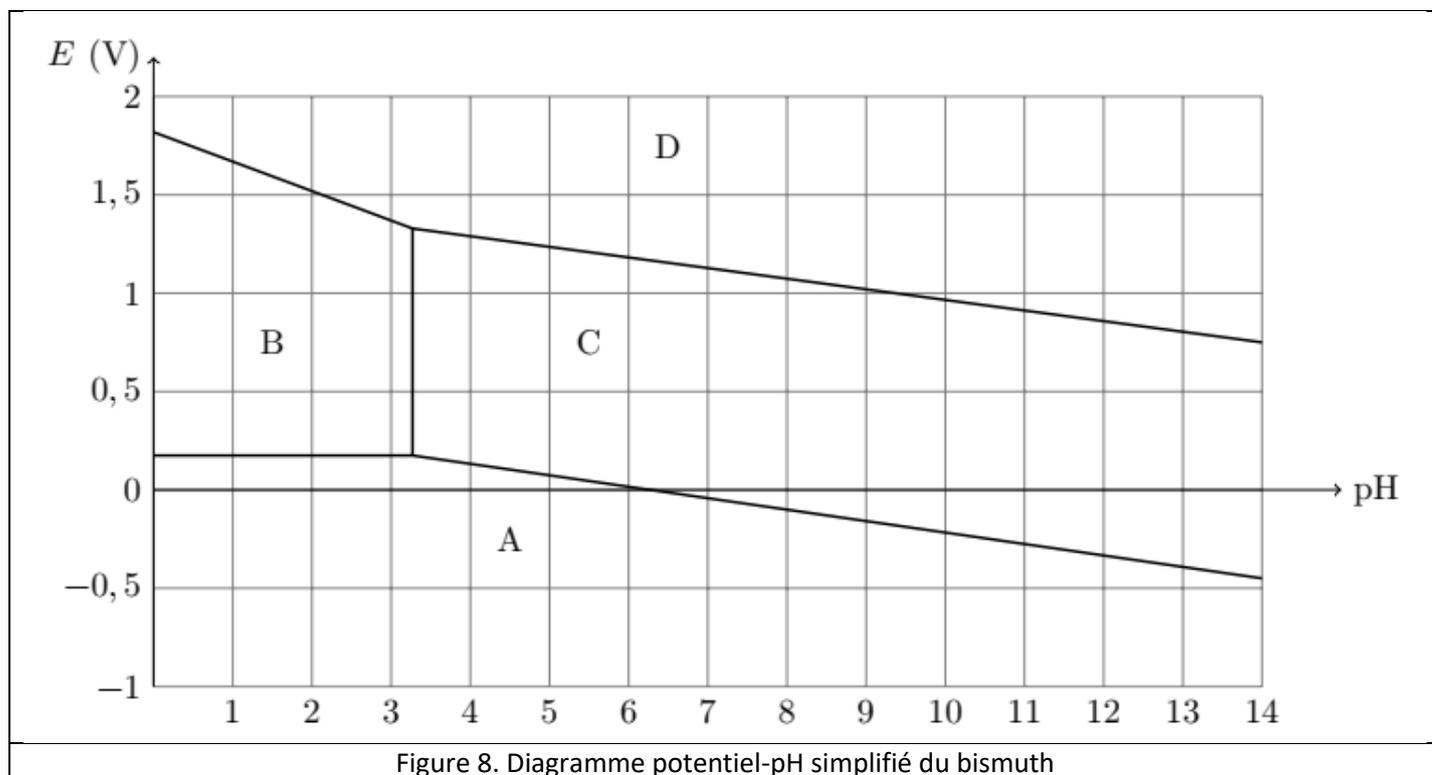


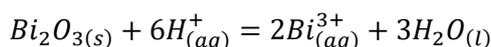
Figure 8. Diagramme potentiel-pH simplifié du bismuth

Le point d'intersection des domaines A, B, C a pour abscisse 3,37 et pour ordonnée 0,175 V et celui des domaines B, C, D a pour ordonnée 1,33 V. La frontière B/D a pour ordonnée 1,82 V à $pH = 0$.

46) Donner le nombre d'oxydation de l'élément bismuth dans chacune des espèces envisagées.

47) Identifier les espèces A et D sur le diagramme. On justifiera la réponse.

48) L'oxyde $Bi_2O_{3(s)}$ se dissout dans l'eau selon la réaction :



À l'aide du diagramme, calculer la constante de l'équilibre de dissociation K_s de $Bi_2O_{3(s)}$. Établir les domaines de chaque espèce puis identifier B et C.

49) À l'aide du diagramme, déterminer le potentiel standard du couple $Bi_{(aq)}^{3+}/Bi_{(s)}$.

50) Écrire l'équation de la demi-réaction électronique entre les espèces C et A. Établir l'équation de la frontière entre ces deux espèces.

51) À l'aide du diagramme déterminer le potentiel standard du couple $Bi_2O_{5(s)}/Bi_{(aq)}^{3+}$, écrire la demi-équation entre ces deux espèces puis établir l'équation de la frontière.

52) Écrire la demi-réaction entre les espèces C et D. Établir l'équation de la frontière entre ces deux espèces.

53) L'eau intervient dans deux couples rédox. Écrire la demi-réaction électronique associée à chaque couple puis établir l'équation correspondant à sa frontière. Tracer sommairement ces deux courbes du diagramme potentiel-pH de l'eau sur le document réponse et indiquer les domaines associés à chacune des espèces intervenant dans les deux couples de l'eau.

La pression partielle de toutes les espèces gazeuses sera prise égale à 1 bar.

On prendra $E^0(H_{(aq)}^+/H_{2(g)}) = 0,00 V$ et $E^0(O_{2(g)}/H_2O_{(l)}) = 1,23 V$.

54) En utilisant le diagramme potentiel-pH du bismuth superposé à celui de l'eau (document réponse), discuter de la stabilité du bismuth dans l'eau.

3.3 Diagramme potentiel-pH du tellure

On étudie le diagramme simplifié du tellure faisant intervenir les espèces $Te_{(s)}$, $Te_{2(aq)}^{2-}$, $Te_{(aq)}^{4+}$ et $HTeO_{2(aq)}^+$ tracé pour la température $T = 298K$, en prenant sur les frontières, et pour les espèces concernées, la concentration de toutes les espèces dissoutes égale à $C'_0 = 0,01 mol.L^{-1}$ (Figure9).

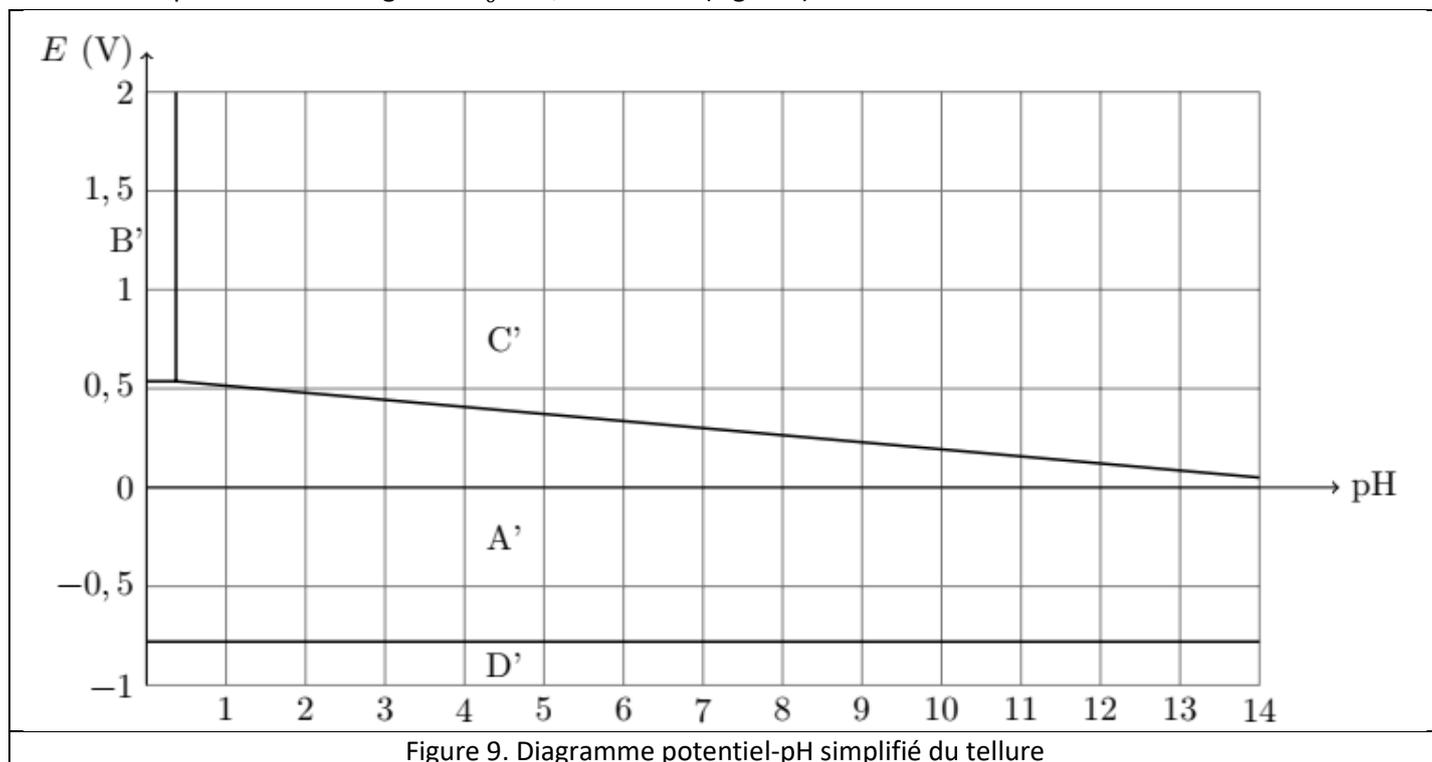


Figure 9. Diagramme potentiel-pH simplifié du tellure

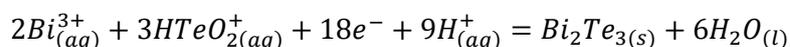
Le point d'intersection des frontières des domaines A', B', C' a pour abscisse 0,37 et pour ordonnée 0,537 V. L'ion $Te_{(aq)}^{4+}$ appartient au couple acide-base $Te_{(aq)}^{4+}/HTeO_{2(aq)}^+$ de constante K_a . La frontière entre les domaines A' et D', à $pH = 0$, a pour ordonnée $-0,780 V$.

- 55) Écrire l'équation de la réaction d'équilibre acido-basique associée au couple $Te_{(aq)}^{4+}/HTeO_{2(aq)}^+$. Établir l'espèce prédominante de ce couple en fonction des valeurs du pH. Représenter ces domaines sur un axe gradué en pH où l'on fera intervenir pK_a . À partir du diagramme, déterminer la valeur de pK_a . Commenter sa valeur.
- 56) Identifier les espèces A', B', C', D' sur le diagramme.
- 57) À l'aide du diagramme, déterminer la valeur du potentiel standard du couple B'/A' puis déterminer l'équation des frontières entre A' et B' puis A' et C'.
- 58) À partir du diagramme, déterminer la valeur du potentiel standard du couple A'/D'.
Comment se déplace la frontière A'/D' lorsque la concentration de travail C'_0 diminue ? De même comment se déplace la frontière C'/A' lorsque la concentration de travail C'_0 diminue ? Lorsque les deux frontières se coupent, que peut-on prévoir pour l'espèce A' au-delà du croisement de ces deux frontières ? Écrire l'équation chimique correspondante et nommer cette réaction.
Conclure, dans les conditions du tracé de la Figure 9, quant à la stabilité de l'espèce A' pour $0 < pH < 14$.
- 59) Étudier la stabilité du tellure dans l'eau.

3.4 Synthèse des résultats

La figure A du document réponse représente les diagrammes du bismuth et du tellure précédemment étudiés sur une même courbe.

- 60) Le dépôt électrolytique du tellure de bismuth résulte de la demi-réaction :



À l'aide des résultats précédents, déterminer le domaine de pH dans lequel on doit se placer pour réaliser cette demi-réaction.