

**CONCOURS ENSAM - ESTP - ECRIN - ARCHIMEDE****Epreuve de Physique - Chimie MP****durée 4 heures**

L'utilisation de la calculatrice est autorisée**Quelques phénomènes associés à l'absorption de la lumière**

Ce problème s'intéresse à divers aspects de la spectroscopie d'absorption et à ses applications. Dans la première partie, on étudie un modèle de l'absorption résonante d'une onde électromagnétique dans un milieu. Dans la deuxième partie, on s'intéresse à la méthode de mesure photoacoustique, qui permet d'étudier l'absorption de la lumière par les effets thermiques qu'elle induit. La troisième partie propose une application de la spectroscopie d'absorption à l'étude de la cinétique d'une réaction d'isomérisation.

Les trois parties sont indépendantes entre elles.

Dans tout le problème, on se place dans un référentiel galiléen (R), rapporté au trièdre cartésien $Oxyz$, associé à la base orthonormée directe $(\overline{e_x}, \overline{e_y}, \overline{e_z})$.

Les fonctions harmoniques du temps, du type $f(t) = A \cos(\omega t + \varphi)$, sont représentées en notation complexe par une grandeur soulignée $\underline{f}(t) = A \exp(j(\omega t + \varphi))$ (où j est le nombre complexe de module 1 et d'argument $+\frac{\pi}{2}$).

On donne :

- permittivité du vide $\epsilon_0 = 8,84 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$;
- célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$;
- constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- charge élémentaire $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- masse de l'électron $m = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$.

A. Un modèle de l'absorption résonante d'une onde électromagnétique par un atome

1. Onde électromagnétique dans le vide

On considère une onde électromagnétique plane polarisée rectilignement selon \vec{e}_x , se propageant dans la direction \vec{e}_z , dans le vide. Le champ électrique associé est alors, en notation complexe: $\vec{E}(z,t) = E_0 \exp(j(\omega t - kz))\vec{e}_x$.

1.a. Rappeler la relation entre ω , k et c .

1.b. Déterminer le champ magnétique complexe $\vec{B}(z,t)$ associé à cette onde.

1.c. Déterminer le vecteur de POYNTING $\vec{\Pi}(z,t)$ (valeur réelle).

1.d. On appelle *intensité* de l'onde électromagnétique $I(z)$ la puissance électromagnétique *moyenne* traversant une surface unité perpendiculaire à \vec{e}_z , située à la cote z . Vérifier que $I(z)$ est indépendant de z , et l'exprimer en fonction de ϵ_0 , E_0 et c .

2. Interaction avec un atome – Coefficient d'absorption

On considère un atome centré en O, représenté par le modèle de la charge élastiquement liée.

Les interactions subies par un électron de l'atome (masse m , charge $-e$), situé au point M et de vitesse \vec{v} , sont modélisées par les forces suivantes :

- $\vec{f} = -m\omega_0^2 \vec{OM}$ force de rappel élastique ;
- $\vec{f}_{dis} = -m\Gamma \vec{v}$, force dissipative ;
- la force de LORENTZ associée au champ électromagnétique de l'onde électromagnétique considérée au 1.

Les dimensions de l'atome sont très faibles devant la longueur d'onde $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ de

2.c. Déterminer la vitesse complexe $\underline{v} = \frac{d\underline{x}}{dt}$ puis la vitesse réelle $v(t)$, sous la forme $v(t) = V_r \times \cos \omega t + V_i \times \sin \omega t$, où V_r et V_i seront exprimées en fonction de $E_0, \omega, \omega_0, \Gamma, e, m$.

2.d. Montrer que la puissance moyenne $\langle P \rangle$ de la force de LORENTZ agissant sur l'électron peut s'écrire

$$\langle P \rangle = \varepsilon(\omega) \times I_0,$$

où I_0 est l'intensité de l'onde électromagnétique incidente et où $\varepsilon(\omega)$ est de la

forme $\varepsilon(\omega) = A \frac{1}{1 + \frac{\omega_0^2}{\Gamma^2} \left(\frac{\omega_0}{\omega} - \frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}$, A étant un coefficient que l'on exprimera en

fonction de Γ, m, e, c et ε_0 .

3. Coefficient d'absorption

La puissance moyenne $\langle P \rangle$ fournie à l'atome s'accompagne d'une diminution équivalente de la puissance transportée par l'onde électromagnétique, de telle sorte que l'intensité $I(z)$ de l'onde électromagnétique dépend désormais de z . On suppose que, par unité de volume, le milieu contient n atomes identiques au précédent.

3.a. En effectuant un bilan d'énergie sur un volume cylindrique de section S compris entre les cotes z et $z + dz$, montrer que $I(z)$ vérifie l'équation différentielle :

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(\omega) I(z),$$

où $\alpha(\omega)$ est un paramètre que l'on exprimera en fonction de n et $\varepsilon(\omega)$.

3.b. Déterminer $I(z)$ en fonction de $I(z=0)$. Quelle signification physique peut-on donner au paramètre $\ell(\omega) = \frac{1}{\alpha(\omega)}$?

3.c. Pour quelle pulsation ω_m , $\alpha(\omega)$ est elle maximale ? Exprimer sa valeur maximale notée α_{\max} en fonction de $n, e, m, \varepsilon_0, c$ et Γ .

Application numérique : Pour l'atome de Césium, on a une absorption maximale pour une longueur d'onde $\lambda_m = 0,85 \mu\text{m}$.

Déterminer n dans une vapeur de césium sous une pression de 10^{-3} bar à la température de 298 K.

Sachant que $\Gamma = 1,5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, déterminer le coefficient d'absorption de la vapeur de Césium atomique dans ces conditions. Commenter.

3.d. Représenter graphiquement l'allure de la fonction $\alpha(\omega)$.

Pourquoi appelle-t-on ce type d'absorption « absorption résonante » ?

On suppose $\Gamma \ll \omega_0$. Déterminer en fonction de Γ la largeur à mi-hauteur, notée $\delta\omega$, de la courbe $\alpha(\omega)$ (c'est à dire la largeur de l'intervalle des valeurs de ω dans lequel $\alpha(\omega) \geq \alpha_{\max}/2$).

3.e. Par analogie avec les résultats du cours de mécanique ou d'électrocinétique, définir le facteur de qualité Q associé à l'absorption résonante. Calculer Q numériquement pour l'atome de Césium. Commenter, en comparant cette valeur à celles couramment observées, par exemple en travaux pratiques, pour les phénomènes de résonance en mécanique ou électrocinétique.

B. Détermination du spectre d'absorption par effet photoacoustique.

On propose dans cette partie une méthode de mesure indirecte du coefficient d'absorption d'une onde lumineuse par un solide.

Le principe de la méthode est schématisé en **figure 1** : l'échantillon à étudier est placé dans une enceinte fermée de section S ; Il occupe la région $-L_e < z < 0$ et est surmonté par de l'air, gaz supposé parfait, occupant l'intervalle $0 < z < L$.

Par une fenêtre transparente ménagée dans la paroi $z = L$, on envoie, en incidence normale, un faisceau laser monochromatique de pulsation ω .

L'onde lumineuse est partiellement transmise dans l'échantillon, où elle est absorbée. Le transfert thermique associé induit un gradient de température, dans l'échantillon et dans l'air, qui s'accompagne d'une variation de la pression dans l'enceinte.

Cette variation de pression, mesurée à l'aide de microphones très sensibles peut ainsi donner accès au coefficient d'absorption de l'échantillon. Ce type de mesure est nommé « mesure photoacoustique d'absorption ».

Nous étudions un modèle de cette expérience basé sur les hypothèses suivantes :

- L'échantillon (resp. l'air) a une conductivité thermique K_e (resp. K_a), une masse volumique ρ_e (resp. ρ_a) et une capacité thermique massique à pression constante c_e (resp. c_a). Dans un premier temps, ρ , et c sont supposés constants pour l'air et pour l'échantillon.
- On ne tient compte que des phénomènes de transferts thermiques par conduction.

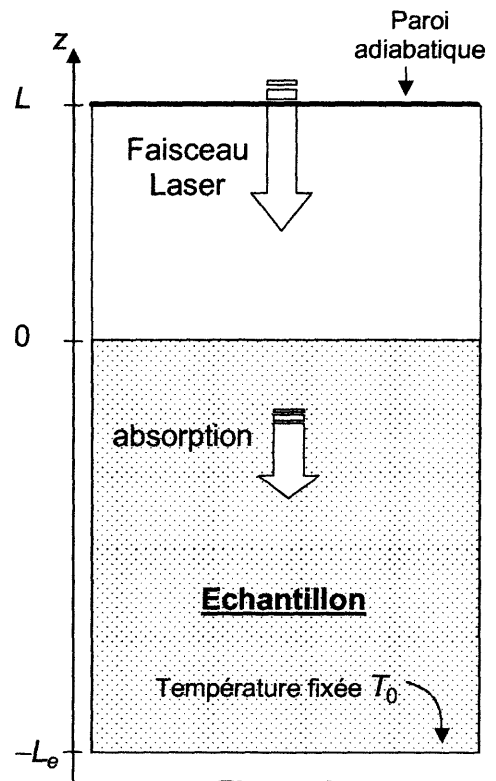


Figure 1

- On néglige les effets de bords et on suppose donc que la température ne dépend que de la cote z et, éventuellement, du temps. On note la température dans l'échantillon $T_e(z,t)$ (pour $z < 0$) et la température dans l'air $T_a(z,t)$ (pour $z > 0$).
- Le contact thermique air-échantillon est parfait : la température est continue à l'interface $z = 0$.
- Les variations de pression dans l'enceinte sont très faibles : on pourra donc considérer que les transferts thermiques s'effectuent à pression constante.
- L'onde incidente n'est pas absorbée dans l'air.
- La paroi $z = L$ est adiabatique, et l'échantillon est maintenu à une température T_0 en $z = -L_e$.

1. Transferts thermiques dans l'air

1.a. Rappeler la loi de FOURIER de la conduction thermique reliant le vecteur densité de courant thermique $\overline{J_Q}$ et le gradient de la température dans un milieu de conductivité thermique K .

On admet qu'en première approximation, le champ $T_a(z,t)$ vérifie l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial T_a}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 T_a}{\partial z^2}, \quad (1)$$

où $D_a = \frac{K_a}{\rho_a c_a}$.

Pourquoi peut-on légitimement considérer la puissance moyenne et non la puissance instantanée fournie par l'onde lumineuse ?

2.b. En effectuant un bilan énergétique sur (Σ) , montrer que $T_e(z,t)$ vérifie l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial T_e}{\partial t} = D_e \times \left(\frac{\partial^2 T_e}{\partial z^2} + \frac{\alpha I_0}{K_e} \exp(\alpha z) \right) \quad (2)$$

où D_e est un coefficient constant que l'on exprimera à l'aide des paramètres ρ_e , c_e et K_e .

2.c. En régime stationnaire, déterminer la forme générale de la température $T_e(z)$ dans l'échantillon en fonction de α, z, K_e, I_0 et de deux constantes d'intégration.

3. Interface air- échantillon et régime stationnaire de l'ensemble

3.a. A partir des relations de continuité de la température et du vecteur densité de courant thermique, écrire les relations existant entre $T_e(z=0^-,t)$ et

$T_a(z=0^+,t)$, d'une part et $K_e, K_a, \frac{\partial T_a}{\partial z}(z=0^+,t)$ et $\frac{\partial T_e}{\partial z}(z=0^-,t)$ d'autre part.

On se place en régime stationnaire, où la température est notée $T_{es}(z)$ dans l'échantillon et $T_{as}(z)$ dans l'air.

3.b. Expliciter les conditions aux limites vérifiées par la température en $z = -L_e$ et $z = 0$.

Exprimer $T_{es}(z)$ en fonction de $I_0, K_e, L_e, \alpha, T_0$ et z .

Dans la pratique, l'onde lumineuse est totalement absorbée dans l'échantillon, ce qui se traduit mathématiquement par la condition $\alpha L_e \gg 1$. On adopte alors pour $T_{es}(z)$ l'expression simplifiée :

$$T_{es}(z) \cong \frac{I_0}{K_e} (z + L_e) + T_0.$$

3.c. Calculer la puissance thermique P_{th} évacuée par conduction à la frontière

4. Excitation dépendant du temps et régime sinusoïdal

On suppose désormais que l'onde excitatrice a une intensité modulée sinusoïdalement à la pulsation Ω selon une loi $I_0(t) = I_0 (1 + \cos \Omega t)$ où I_0 est une constante. L'équation aux dérivées partielles vérifiée par $T_e(z, t)$ devient donc, en conservant les mêmes notations :

$$\frac{\partial T_e}{\partial t} = D_e \times \left(\frac{\partial^2 T_e}{\partial z^2} + \frac{\alpha I_0}{K_e} \exp(\alpha z) (1 + \cos(\Omega t)) \right) \quad (3)$$

L'équation vérifiée par $T_a(z, t)$ dans l'air est inchangée par rapport à la question B. 1.

On étudie une situation de régime sinusoïdal établi dans laquelle les températures dans l'échantillon et dans l'air s'écrivent respectivement $T_e(z, t) = T_{es}(z) + \theta_e(z, t)$ et $T_a(z, t) = T_{as}(z) + \theta_a(z, t)$, où $\theta_e(z, t)$ et $\theta_a(z, t)$ sont des fonctions sinusoïdales de pulsation Ω . Les fonctions $T_{es}(z)$ et $T_{as}(z)$ sont les températures de régime stationnaire précédemment étudiées.

En représentation complexe, on note : $\underline{\theta}_e(z, t) = g_e(z) \cdot \exp(j\Omega t)$, et $\underline{\theta}_a(z, t) = g_a(z) \cdot \exp(j\Omega t)$, $g_e(z)$ et $g_a(z)$ étant des fonctions à valeurs complexes.

4.1. Température dans l'air

4.1.a. Déterminer l'équation aux dérivées partielles vérifiée par $\theta_a(z, t)$.

Montrer que $g_a(z)$ vérifie une équation de la forme $\frac{d^2 g_a}{dz^2} - \left(\frac{1+j}{\delta_a} \right)^2 g_a(z) = 0$,

où δ_a est un paramètre, homogène à une longueur, que l'on exprimera en fonction de D_a et Ω .

4.1.b. Quelle est la condition aux limites vérifiée par $g_a(z)$ en $z = L$? Du fait que

$$\frac{\partial \theta_e}{\partial t} = D_e \times \left(\frac{\partial^2 \theta_e}{\partial z^2} + \frac{\alpha I_0}{K_e} \exp(\alpha z) \cos(\Omega t) \right)$$

En déduire l'équation différentielle vérifiée par $g_e(z)$. On exprimera cette

équation en fonction de z, α, I_0, K_e et de la distance $\delta_e = \sqrt{\frac{2D_e}{\Omega}}$.

4.II.b. Quelle sont les conditions aux limites vérifiées par $g_e(z)$ en $z = -L_e$ et $z = 0$?

Dans toute la suite, on suppose que l'échantillon est *optiquement et thermiquement épais*, ce qui signifie $\alpha L_e \gg 1$ et $L_e \gg \delta_e$.

On montre alors (calcul non demandé) que $g_e(z)$ s'écrit :

$$g_e(z) = \theta_0 \exp\left((1+j)\frac{z}{\delta_e}\right) + \frac{\alpha I_0 \delta_e^2}{K_e (\alpha^2 \delta_e^2 - 2j)} \times \left(\exp\left((1+j)\frac{z}{\delta_e}\right) - \exp(\alpha z) \right)$$

4.III. Température de surface

On cherche maintenant à déterminer θ_0 , à partir de l'expression de $g_e(z)$, et en utilisant la relation de continuité du vecteur densité de courant thermique en $z = 0$.

4.III.a. On suppose que l'on a $\alpha \delta_e \gg 1$. Déterminer θ_0 en fonction de I_0, K_e, δ_e, K_a et δ_a .

Dans cette situation, la méthode photoacoustique est-elle bien adaptée à la mesure de α ?

4.III.b. On se place maintenant dans le cas où $\alpha \delta_e \ll 1$. Montrer qu'alors on peut écrire $\theta_0 = A \alpha I_0$, où A est une constante complexe, que l'on exprimera en fonction de K_e, K_a, δ_e et δ_a .

Ce cas est-il favorable à la méthode photoacoustique de détermination de α ? Pour un échantillon et un laser de longueur d'onde donnés, sur quel paramètre expérimental peut on agir facilement pour ce placer dans la limite $\alpha \delta_e \ll 1$?

4.III.c Application numérique : On étudie un échantillon de Silicium pour lequel $K_e = 148 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\rho_e = 2,33 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, $c_e = 714 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, avec un laser délivrant une intensité $I_0 = 10^3 \text{ W.m}^{-2}$, modulée à une fréquence de 100Hz. On

se place à une longueur d'onde où $\alpha = 10 \text{ m}^{-1}$. On négligera $\frac{K_a}{\delta_a}$ devant $\frac{K_e}{\delta_e}$.

Déterminer numériquement δ_e et l'amplitude des fluctuations de température à la surface de l'échantillon, notée θ_m .

5. Variations de pression induite

On s'intéresse maintenant aux conséquences de la variation de température $\theta_a(z,t)$ dans l'air sur la pression qui règne dans l'enceinte. Les conditions expérimentales sont inchangées (modulation sinusoïdale d'intensité).

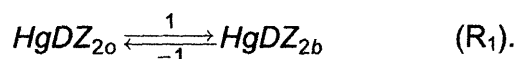
Afin d'obtenir un ordre de grandeur des fluctuations de pression, induites par la dilatation thermique de l'air, nous envisageons un *modèle simplifié* (**figure 2**) dans lequel on imagine que l'enceinte comprend deux compartiments séparés par une paroi fictive (sans masse), mobile sans frottements, située à l'instant t en $z_a = \delta_a + \delta z_a(t)$ où δ_a est la longueur définie en **B.4.1.a**.

On fait également les suppositions suivantes :

toluène) de $HgDZ_{2o}$ ont une couleur orange, alors que celles du $HgDZ_{2b}$ sont bleues.

Dans l'obscurité, la forme $HgDZ_{2o}$ est beaucoup plus stable et la forme $HgDZ_{2b}$ est très largement minoritaire.

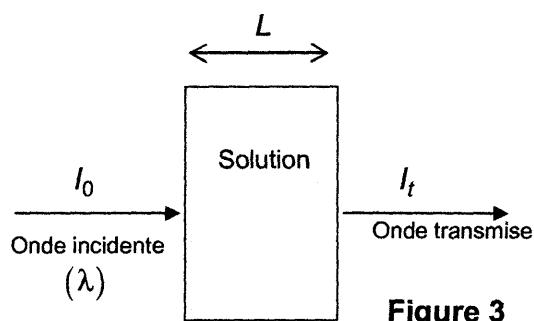
Si l'on expose la solution à une forte irradiation lumineuse, on observe un équilibre entre les deux isomères :



On se propose d'étudier certains aspects thermodynamiques et cinétiques de cet équilibre par spectrométrie d'absorption.

Le principe de la méthode de spectroscopie d'absorption est schématisée en **figure 3**.

La solution est placée dans une cuve de longueur L , sur laquelle on envoie un faisceau lumineux (très peu intense, donc sans influence sur la réaction), d'intensité I_0 et de longueur d'onde λ .



On mesure alors une intensité transmise $I_t = a I_0 \exp(-\alpha(\lambda)L)$, où $\alpha(\lambda)$ est le coefficient d'absorption de la solution et a une constante dépendant seulement de la cuve.

On admet que, lorsque la solution contient une concentration c_o de forme $HgDZ_{2o}$ et c_b de forme $HgDZ_{2b}$, le coefficient d'absorption de la solution à la longueur d'onde λ est de la forme (loi de LAMBERT - BEER) :

$$\alpha(\lambda) = c_o \times \varepsilon_o(\lambda) + c_b \times \varepsilon_b(\lambda) + \alpha_s(\lambda),$$

où $\varepsilon_o(\lambda)$ et $\varepsilon_b(\lambda)$ sont respectivement les coefficients d'extinction molaire des espèces $HgDZ_{2o}$ et $HgDZ_{2b}$ et $\alpha_s(\lambda)$ est le coefficient d'absorption du solvant pur.

1. Mesures

1.a. Proposer un protocole expérimental permettant de mesurer l'absorbance A_λ liée aux seuls solutés, définie par $A_\lambda = (\alpha(\lambda) - \alpha_s(\lambda)) \times L$.

L'expérience est menée comme suit :

- On commence par éclairer vivement et longuement une solution de concentration totale c_T en dithyzone de mercure. On obtient ainsi une solution d'apparence bleutée, contenant un mélange des deux formes, dont les concentrations sont alors $c_o(0)$ (pour $HgDZ_{2o}$) et $c_b(0)$ (pour $HgDZ_{2b}$).

- On cesse d'éclairer la solution à l'instant $t = 0$, et on la place très rapidement dans le spectroscope, avec lequel on détermine $A_\lambda(t)$. La solution redevient progressivement orange.

La **figure 4** ci-après représente les spectres A_λ obtenus à $t = 0$ (spectre $A_{\lambda,0}$) et à la fin de l'expérience ($t \rightarrow +\infty$, spectre $A_{\lambda,\infty}$).

A l'instant t , les concentrations en $HgDZ_{2o}$ et $HgDZ_{2b}$ sont respectivement notées $c_o(t)$ et $c_b(t)$.

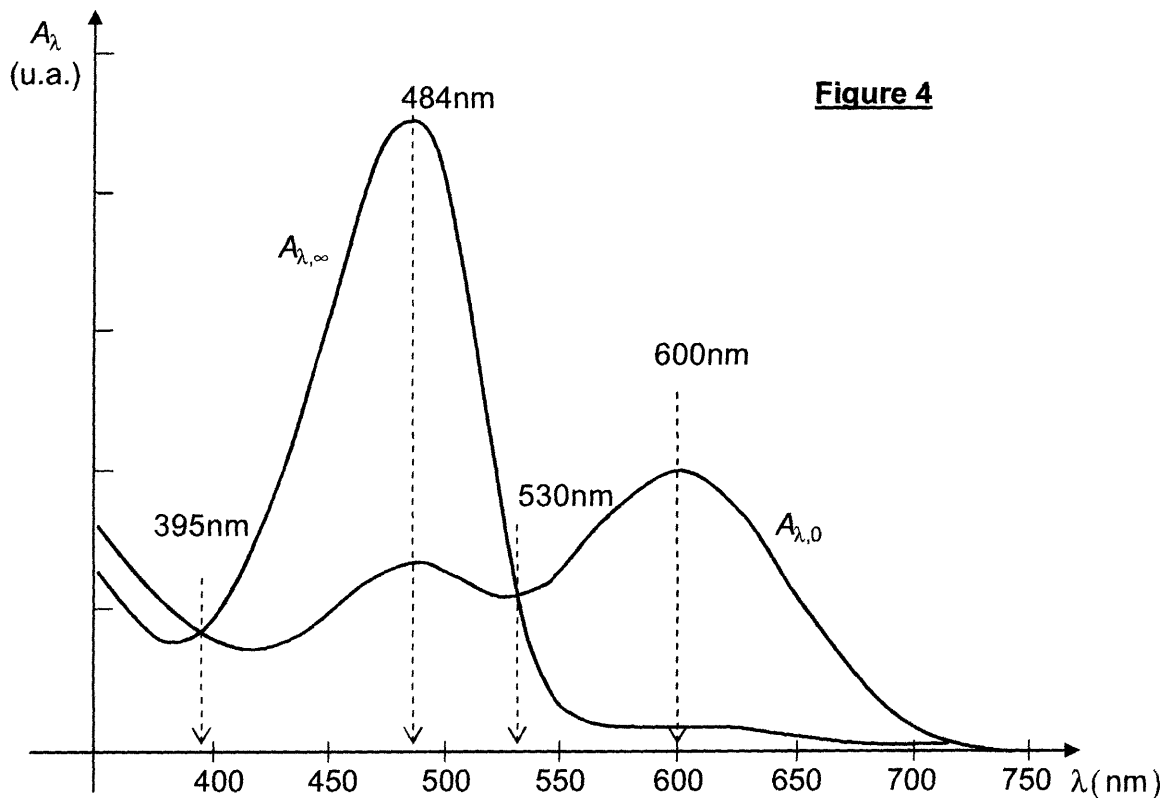


Figure 4

1.b. Montrer que la quantité $A_\lambda(t) - A_{\lambda,\infty}$ est proportionnelle à $c_b(t)$, et expliciter le facteur de proportionnalité en fonction de $\varepsilon_o(\lambda)$, $\varepsilon_b(\lambda)$ et L .

1.c. Pour des raisons de rapidité, on effectue les mesures d'absorbance à une longueur d'onde λ_0 fixée. On obtient ainsi un ensemble de valeurs $A_{\lambda_0}(t)$.

Parmi les valeurs particulières de λ indiquées sur la **figure 4**, déterminer, en justifiant avec soin votre réponse, la (ou les) longueur(s) d'onde judicieuse(s) pour effectuer les mesures ?

1.d. On mesure $A_{484nm,\infty} = 0,92$ et $A_{484nm,0} = 0,25$. De plus, on admet qu'à cette longueur d'onde (484nm), la forme bleue $HgDZ_{2b}$ n'absorbe pratiquement pas la lumière. Déduire de ces mesures la valeur numérique de la constante d'équilibre K_1 de la réaction (R_1), en présence d'irradiation lumineuse.

2. Etude expérimentale de la disparition de $HgDZ_{2b}$

On admet qu'au cours des mesures, on peut négliger l'influence cinétique de la réaction 1 : $HgDZ_{2o} \xrightarrow{1} HgDZ_{2b}$.

On obtient les mesures suivantes :

$t(s)$	0	20	40	60	80	100	∞
--------	---	----	----	----	----	-----	----------