

Correction - DS n°6bis (CCS-Mines)
(Samedi 4 février 2023 – Durée 4 h)

I. PRODUCTION DU DIHYDROGÈNE

1. Il s'agit de l'enthalpie standard de réaction associée à la réaction de formation à la température T , d'une mole d'une espèce à partir des éléments constitutifs de cette espèce, pris dans leur état standard de référence à la température T .

$\Delta_f H^0(\text{H}_{2(g)}) = 0$ car c'est l'enthalpie standard associée à la réaction : $\text{H}_{2(g)} = \text{H}_{2(g)}$ qui est nulle.

2. En partant d'un mélange initial quelconque contenant les 4 gaz, les facteurs d'équilibre intensifs sont :

$$T, P, x(\text{CH}_4), x(\text{H}_2\text{O}), x(\text{CO}) \quad \text{et} \quad x(\text{H}_2)$$

(Comme $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} \neq 0$, la pression est bien facteur d'équilibre). Nous avons donc : $N = 6$. Il y a 2 relations entre ces facteurs, à savoir : LAM et $x(\text{CH}_4) + x(\text{H}_2\text{O}) + x(\text{CO}) + x(\text{H}_2) = 1$ et donc $R = 2$. En définitive :

$$v = N - R = 4$$

En partant d'un mélange équimolaire de CH_4 et H_2O , on ajoute deux relations à l'équilibre :

$$x(\text{CH}_4) = x(\text{H}_2\text{O}) \quad \text{et} \quad x(\text{H}_2) = 3x(\text{CO})$$

d'où $R = 4$ et donc :

$$v = 6 - 4 = 2$$

3. On calcule $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r G^0$ en utilisant la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(\text{CO}) - \Delta_f H^0(\text{CH}_4) - \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) = 205,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$$

la réaction est donc endothermique, et

$$\Delta_r G^0(298 \text{ K}) = \Delta_f G^0(\text{CO}) - \Delta_f G^0(\text{CH}_4) - \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) = 141,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On en déduit :

$$\Delta_r S^0 = \frac{\Delta_r H^0 - \Delta_r G^0(298 \text{ K})}{298} = 214,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r S^0 > 0$ car le désordre augmente dans le sens direct (augmentation du nombre de moles de gaz).

4. D'après la loi de modération de Le Châtelier, toute augmentation isotherme de pression entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz, c'est à dire dans le *sens indirect*.

Selon la loi de modération de Van't Hoff, toute augmentation isobare de température entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens endothermique qui est le *sens direct* ici.

5. À 1223 K, $\Delta_r G^0(1223 \text{ K}) = \Delta_r H^0 - 1223 \Delta_r S^0 = -57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. On en déduit :

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(1223 \text{ K})}{R \times 1223}\right) = 2,73 \cdot 10^2$$

On s'attend donc à ce que la réaction soit avancée thermodynamiquement, sans pour autant qu'elle soit totale.

6. L'avancement à l'équilibre vaut : $\xi = n_0\alpha$. On peut en déduire le tableau d'avancement :

	$\text{CH}_4(g)$	+	$\text{H}_2\text{O}(g)$	\rightleftharpoons	$\text{CO}(g)$	+	$3 \text{H}_2(g)$	total gaz
état initial	n_0		n_0		0		0	$2n_0$
état final	$n_0 - \xi$		$n_0 - \xi$		ξ		3ξ	$2n_0 + 2\xi$
état final	$n_0(1 - \alpha)$		$n_0(1 - \alpha)$		αn_0		$3\alpha n_0$	$2n_0(1 + \alpha)$

On en déduit les fractions molaires, sachant que le nombre total de moles de gaz vaut : $n_g = 2n_0 + 2\xi = 2n_0(1 + \alpha)$, et donc :

$$x(\text{CH}_4) = x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n_0 - \xi}{2n_0 + 2\xi} = \frac{1 - \alpha}{2(1 + \alpha)}$$

et

$$x(\text{H}_2) = \frac{3\xi}{n_0 + 2\xi} = \frac{3\alpha}{2(1 + \alpha)} \quad \text{et} \quad x(\text{CO}) = \frac{\xi}{2n_0 + 2\xi} = \frac{\alpha}{2(1 + \alpha)}$$

La loi d'action des masses conduit alors à :

$$K^0 = \frac{x(\text{CO}) x^3(\text{H}_2)}{x(\text{CH}_4) x(\text{H}_2\text{O})} \left(\frac{P}{P^0} \right)^2$$

et donc, avec $P = 10 P^0$, il vient :

$$K^0 = 100 \frac{27\alpha^4}{4(1 + \alpha)^2 (1 - \alpha)^2} \implies \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \sqrt{\frac{4K^0}{2700}} = 0,636$$

On obtient directement :

$$\boxed{\alpha \approx 0,62}$$

On notera que cette valeur est cohérente avec la remarque faite pour la valeur de K^0 .

7. La pression partielle d'un gaz A étant : $P(A) = x(A) P$, on en déduit :

$$\boxed{P(\text{CH}_4) = P(\text{H}_2\text{O}) = 1,17 \text{ bar} \quad P(\text{CO}) = 1,91 \text{ bar} \quad \text{et} \quad P(\text{H}_2) = 5,74 \text{ bar}}$$

8. Reprenons l'expression du quotient réactionnel dans l'état d'équilibre (E_1) obtenu à la fin de la question 6. En introduisant les nombres de moles de chaque constituant gazeux et en appelant n_g le nombre total de moles de gaz, nous obtenons (avec $T = 1223 \text{ K}$) :

$$Q_1 = \frac{n(\text{CO}) n(\text{H}_2)^3}{n(\text{CH}_4) n(\text{H}_2\text{O}) n_g^2} \left(\frac{P}{P^0} \right)^2 = K^0(T)$$

puis, juste après l'ajout de dn moles d'eau (état hors équilibre) :

$$Q_2 = \frac{n(\text{CO}) n(\text{H}_2)^3}{n(\text{CH}_4) [n(\text{H}_2\text{O}) + dn] [n_g + dn]^2} \left(\frac{P}{P^0} \right)^2 < Q_1$$

On en déduit que, dans cet état (E_2) :

$$\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{Q_2}{K^0(T)} \right) < 0$$

Ainsi, l'équilibre chimique est déplacé en sens direct $\xrightarrow{1}$. Ce sens d'évolution est cohérent avec la loi de modération de Le Châtelier puisqu'on consomme l'eau ajoutée.

9. Pour $T = 1223 \text{ K}$:

$$\Delta_r G_3 = \Delta_r G_3^0(T) + RT \ln \left(\frac{P(\text{CO}_2)P^0}{P(\text{CO})^2} \right) = -2,15 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

et

$$\Delta_r G_4 = \Delta_r G_4^0(T) + RT \ln \left(\frac{P(\text{H}_2)^2}{P(\text{CH}_4)P^0} \right) = 9,26 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

10. $\Delta_r G_3 < 0$ donc l'évolution de [3] se fait dans le sens $\xrightarrow{1}$ d'après le critère d'évolution $\Delta_r G d\xi < 0$: du carbone graphite va donc se déposer. En revanche, $\Delta_r G_4 > 0$ et l'évolution de [4] se fait dans le sens $\xleftarrow{2}$ et le carbone graphite va au contraire disparaître.

1 Voyager vers Proxima du Centaure (d'après CCS-MP-2020)

Q33 $\Delta \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$ soit en 1D ;

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$$

En réinjectant l'expression de l'énoncé :

$$-k^2 \underline{E}_0 e^{j(\omega t - kx)} \vec{u}_y + \frac{\omega^2}{c^2} \underline{E}_0 e^{j(\omega t - kx)} \vec{u}_y = 0$$

Ce qui amène à $\omega = ck$

La vitesse de groupe $\frac{d\omega}{dk} = c$ ne dépend pas de ω : la propagation n'est pas dispersive.

Q34 On part de $\text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$

On postule \vec{B} de la forme $\vec{B}_0 e^{j(\omega t - kx)}$

Donc $\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \vec{B}_0 j\omega e^{j(\omega t - kx)}$

et $\text{rot } \vec{E} = \begin{vmatrix} \partial_x & \partial_y & \partial_z \\ 0 & 0 & 0 \\ E_0 e^{j(\omega t - kx)} & 0 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ -jk E_0 e^{j(\omega t - kx)} \end{vmatrix}$

Donc $-\vec{B}_0 j\omega e^{j(\omega t - kx)} = -jk E_0 e^{j(\omega t - kx)} \vec{u}_y$

$$\vec{B}_0 = \frac{k E_0}{\omega} \vec{u}_y = \frac{E_0}{c} \vec{u}_y$$

Bilan : $\vec{B} = \frac{E_0}{c} e^{j(\omega t - kx)} \vec{u}_y$

$$Q35 \quad \vec{\pi} = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0} = \frac{E(t) B(t)}{\mu} \underbrace{\vec{u}_y \wedge \vec{u}_z}_{\vec{u}_x}$$

$$\langle \vec{\pi} \rangle = \frac{\langle E(t) B(t) \rangle}{\mu} \vec{u}_x$$

$$E_0 B_0 \underbrace{\langle \cos^2(\omega t - kx) \rangle}_{\frac{1}{2}}$$

$$\langle \vec{\pi} \rangle = \frac{E_0^2}{2c\mu} \vec{u}_x$$

Q36 Comparons les ordres de grandeur

$$\text{de } \gamma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \text{ et } \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$$

$$\frac{\gamma \omega E}{\epsilon \omega^2 E} \sim \frac{\gamma \omega E}{\epsilon \omega^2 E} = \frac{\gamma}{\epsilon \omega} = \frac{10^9 \times 10^{-6}}{10^{-11} \times 10^8} = 10^4 \gg 1$$

donc $|\gamma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}| \gg |\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}|$, l'équation III.1 se simplifie sous la forme :

$$\Delta \vec{E}_t = \mu_0 \gamma \frac{\partial \vec{E}_t}{\partial t}$$

Q37 Prenons \vec{E}_t sous la forme

$$\vec{E}_t = E_0 e^{j(\omega t - k_m z)} \vec{u}_y$$

$$\Delta \vec{E}_t = -k_m^2 \vec{E}_t$$

$$\mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}_t}{\partial z^2} = j\omega \mu \sigma \vec{E}_t$$

et III.1 implique $-k_m^2 = j\omega \mu \sigma$

$$\text{Prenons } \delta = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\omega \mu \sigma}}$$

(on peut raisonner par analyse dimensionnelle)

$$k_m = \frac{\sqrt{-j}}{\delta} \sqrt{2} = \frac{\sqrt{e^{-j\frac{\pi}{2}}}}{\delta} \sqrt{2} = \frac{e^{-j\frac{\pi}{4}}}{\delta} \sqrt{2} = \frac{1-j}{\sqrt{2}\delta}$$

\vec{E}_t est de la forme $\vec{E}_t = E_0 e^{j\omega t} e^{-\frac{j\pi}{4} \frac{z}{\delta}} e^{-\frac{z}{\delta}} \vec{u}_y$

le champ transmis est amorti sur une distance caractéristique δ appelée épaisseur de peau.

Q38 Pour une réflexion totale, il faut une épaisseur de quelque δ . Prenons $\epsilon = 38$

$$m = \text{Volume} \times \rho = S \times 38 \times \rho = S \sqrt{\frac{2}{\frac{c}{\lambda} \mu \sigma}} \rho$$

$$\text{avec } \lambda = 800 \text{ nm}, \quad m = 56 \text{ g}$$

Q39 Rappelons que $\langle \Pi_+ \rangle = \frac{E_t^2}{2c\mu} = t^2 \frac{E_0^2}{2c\mu}$

$$\text{et } T = \frac{\langle \Pi_+ \rangle}{\langle \Pi_i \rangle} = t^2$$

de même $\langle \Pi_r \rangle = \frac{E_r^2}{2c\mu} = r^2 \langle \Pi_i \rangle$ et $R = r^2$
 la conservation de l'énergie impose $\langle \Pi_i \rangle = \langle \Pi_+ \rangle + \langle \Pi_r \rangle$
 donc $1 = T + R$

En aval de la voile, on observe bien que le vecteur de pointing (normalisé au vecteur de pointing incident) est $T = 1 - R$

En amont de la voile, le vecteur de pointing moyen, est $\frac{\langle \Pi_i \rangle + \langle \Pi_r \rangle}{\langle \Pi_i \rangle} = 1 + R$

les oscillations sont dues à une interférence entre l'onde incidente et l'onde réfléchie.

Enfin au niveau du métal, on retrouve l'effet de peau. Dans le cas observé, $a \approx \delta$

Q40 On sait que sur N photons $R \times N$ sont réfléchis. Appliquons un bilan de quantité de mouvement sur ces photons

$$\overline{P_{\text{arrivés}}}_{\text{reflexion}} - \overline{P_{\text{partent}}}_{\text{reflexion}} = -RN \frac{h\nu}{c} \vec{u}_n - RN \frac{h\nu}{c} (+\vec{u}_n)$$

$$= -2 RN \frac{h\nu}{c} \vec{u}_n$$

On sait que le nombre de photons impactant la voile s'exprime comme

$$N(\Delta t) = \frac{P_{\text{voile}} \Delta t}{h\nu}$$

donc $\overline{P_{\text{arrivés}}} - \overline{P_{\text{partent}}} = -2R \frac{h\nu}{c} \frac{P \Delta t}{h\nu} \vec{u}_n$

par conservation de la quantité de mouvement, la quantité de mouvement de la voile varie pendant Δt de $+ \frac{2R}{c} P \Delta t \vec{u}_n$

Soit $\frac{\Delta P_{\text{voile}}}{\Delta t} = \frac{2R}{c} P \vec{u}_n \rightarrow$ c'est une force (radiative)

Supposons $R=1$ (réflexion totale)

$$F = \frac{2P}{c} = \frac{2 \times P_{\text{surf}} \times S}{c} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ N}$$

C'est très petit ! Faudrait-il envisager une voile plusieurs ordres de grandeur plus étendue ?

2 A propos de l'or (d'après CCS-MP-2021)

III Propriétés optiques du métal or

III.A - Mouvement des électrons libres

On s'intéresse dans un premier temps au mouvement des électrons libres. Le gaz d'électrons libres est assimilé à un fluide. On note respectivement m_e et $-e$ la masse et la charge électrique d'un électron. On suppose qu'en plus de la force d'interaction avec le champ électromagnétique de l'onde, les électrons sont soumis à une force dissipative qui modélise leurs interactions avec le réseau cristallin : $-\frac{m_e}{\tau} \vec{v}_1(M, t)$. Le mouvement des électrons est supposé non relativiste ($\|\vec{v}_1\| \ll c$, où c est la célérité de la lumière dans le vide). Dans l'approximation linéaire, l'équation du mouvement des électrons se met sous la forme approchée

$$m_e \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t}(M, t) = -e \vec{E}_1(M, t) - \frac{m_e}{\tau} \vec{v}_1(M, t). \quad (III.1)$$

Q 24. Expliquer pourquoi, compte tenu des hypothèses retenues, la composante magnétique de la force exercée par l'onde électromagnétique sur les électrons n'apparaît pas dans l'équation du mouvement (III.1).

Dans le vide, la relation de structure d'une onde plane donne

$$\|\vec{B}\| = \frac{\|\vec{E}\|}{c}$$

En supposant, en ordre de grandeur, cette relation dans le métal, on compare l'importance des composantes électrique et magnétique des forces de Lorentz.

$$\frac{\|f_{\text{mag}}\|}{\|f_{\text{elec}}\|} = \frac{\|q \vec{v} \wedge \vec{B}\|}{\|q \vec{E}\|} \approx \frac{q v B}{q E} \approx \frac{v B}{E} \approx \frac{v}{c} \ll 1$$

La composante magnétique de la force de Lorentz peut donc être négligée.

Q 25. Exprimer, dans l'approximation linéaire, la densité volumique de courant électrique $\vec{j}_1(M, t)$ dans le métal en fonction, entre autres, de la vitesse moyenne des électrons $\vec{v}_1(M, t)$, puis établir l'équation différentielle liant $\vec{j}_1(M, t)$ et $\vec{E}_1(M, t)$.

Par définition $\vec{j} = \rho_e \vec{v} = -n_e e \vec{v}$

soit $\vec{j} = -(n_{e0} + n_{e1}) e \vec{v}_1 = -n_{e0} e \vec{v}_1 = \vec{j}_1$

$$m_e \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = -e \vec{E}_1 - \frac{m_e}{\tau} \vec{v}_1$$

d'où $\vec{v}_1 + \tau \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = -\frac{e\tau}{m_e} \vec{E}_1$

et donc $\vec{j}_1 + \tau \frac{\partial \vec{j}_1}{\partial t} = \frac{n_{e0} e^2 \tau}{m_e} \vec{E}_1$

III.B - Relation de dispersion

$$\vec{E}_1(M, t) = \vec{E}_1 \exp(i(\omega t - \frac{\omega}{c}x)) \vec{e}_y,$$

Q 26. Justifier que l'onde électromagnétique considérée peut être qualifiée de plane, progressive, transverse et que son état de polarisation est rectiligne.

• \vec{E} s'exprime en fonction du temps t et d'une unique coordonnée cartésienne de l'espace x : c'est une onde plane.

• \vec{E} est de la forme $f(x - ct)$ et est donc progressive.

$$\text{car } \exp(i(\omega t - \frac{\omega}{c}x)) = \exp(-i \frac{\omega}{c} (x - \frac{c}{\omega} t))$$

NB : c étant complexe*, on parle dans la cours plutôt de "pseudo OPPH" (ou bien: le vecteur d'onde k étant c)

En effet, dans \mathbb{R} , \vec{E} ne sera pas une fonction de $x - ct$ car son amplitude sera une exponentielle décroissante de x uniquement.

• \vec{E} se propage dans le sens de x croissant et est porté par le vecteur $\vec{e}_y \perp \vec{e}_x$: onde transverse.

Enfin: \vec{E} est dirigé par \vec{e}_y qui est un vecteur de direction constante au cours du temps: \vec{E} est de polarisation rectiligne.

Q 27. Rappeler l'expression des équations de Maxwell dans le milieu considéré, en faisant intervenir $n_{e1}(M, t)$, $\vec{j}_1(M, t)$, $\vec{E}_1(M, t)$ et $\vec{B}_1(M, t)$.

MG $\text{div}(\vec{E}) = \frac{\rho}{\epsilon_0}$

MF $\text{rot}(\vec{E}) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$

MA $\text{rot}(\vec{B}) = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$

MT $\text{div}(\vec{B}) = 0$

avec
↓

$$\text{div}(\vec{E}_1) = \frac{-e n_{e1}}{\epsilon_0} \quad [*]$$

$$\text{rot}(\vec{E}_1) = -\frac{\partial \vec{B}_1}{\partial t}$$

$$\text{rot}(\vec{B}_1) = \mu_0 \vec{j}_1 + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}_1}{\partial t}$$

$$\text{div}(\vec{B}_1) = 0$$

Justifions ici l'écriture de [*]

$$\rho = \rho_{\text{ions}} + \rho_e$$

• au repos $\left\{ \begin{array}{l} \rho_e = -e n_{e0} \\ \rho = 0 \end{array} \right.$ d'où $\rho_{\text{ions}} = -\rho_e = e n_{e0}$

• lors du passage de l'onde EM $\left\{ \begin{array}{l} \text{les ions sont immobiles} \\ \text{et } \rho_e = -e n_e = -e(n_{e0} + n_{e1}) \end{array} \right.$ $\rho_{\text{ions}} = \rho_{\text{ions}}^{\text{repos}} = e n_{e0}$ (ions inchangés)

d'où $\rho = \rho_{\text{free}} + \rho_{\text{e}} = \epsilon n_{\text{e}0} - \epsilon n_{\text{e}0} - \epsilon n_{\text{e}1} = -\epsilon n_{\text{e}1}$

Q 28. Montrer que les caractéristiques de l'onde électromagnétique imposent $n_{\text{e}1}(M, t) = 0$.

Exprimons $\text{div } \vec{E}_1 = \nabla \cdot \vec{E}_1 = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ \tilde{E}_1 e^{i(\omega t - \frac{\omega}{c} z)} \\ 0 \end{pmatrix} = 0$

coordonnées cartésiennes

d'où $n_{\text{e}1} = 0$ par équation de Maxwell Gauss.

Q 29. Établir l'équation aux dérivées partielles qui régit l'évolution spatiale et temporelle du champ électrique

$\vec{E}_1(M, t)$ dans le métal. On fera apparaître la pulsation plasma définie par la relation $\omega_p = \sqrt{\frac{n_{\text{e}0} e^2}{m_e \epsilon_0}}$.

On sait que $\text{rot}(\text{rot}(\vec{E}_1)) = \text{grad}(\text{div}(\vec{E}_1)) - \Delta \vec{E}_1$

CHP $-\frac{\partial \vec{E}_1}{\partial t}$ *CHG* 0

soit $\Delta \vec{E}_1 = \frac{\partial}{\partial t}(\text{rot} \vec{B}_1) = \mu_0 \frac{\partial \vec{j}_1}{\partial t} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}_1}{\partial t^2}$ (*)

or $\vec{j}_1 + \tau \frac{\partial \vec{j}_1}{\partial t} = \frac{n_{\text{e}0} \tau e^2}{m_e} \vec{E}_1$

donc $\tau \Delta \vec{E}_1 = \mu_0 \frac{n_{\text{e}0} \tau e^2}{m_e} \vec{E}_1 - \mu_0 \vec{j}_1 + \tau \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}_1}{\partial t^2}$

$\frac{\partial}{\partial t} \downarrow$
 $\tau \frac{\partial}{\partial t}(\Delta \vec{E}_1) = \mu_0 \frac{n_{\text{e}0} \tau e^2}{m_e} \frac{\partial \vec{E}_1}{\partial t} - \mu_0 \frac{\partial \vec{j}_1}{\partial t} + \tau \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^3 \vec{E}_1}{\partial t^3}$ (**)

(*) + (**)
 $\Delta \vec{E}_1 + \tau \frac{\partial}{\partial t} \Delta \vec{E}_1 = \mu_0 \epsilon_0 \left(\frac{\partial^2 \vec{E}_1}{\partial t^2} + \tau \frac{\partial^3 \vec{E}_1}{\partial t^3} + \tau \omega_p^2 \frac{\partial \vec{E}_1}{\partial t} \right)$

Q 30. Établir que le champ électrique (III.2) est solution de l'équation aux dérivées partielles précédente à condition que :

$$\tilde{n}^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i \frac{\omega}{\tau}} \quad (\text{III.3})$$

Avec $\vec{E}_1 = \tilde{E}_1 e^{i(\omega t - \frac{\omega}{c} z)} \vec{e}_y$

on a $\Delta \vec{E}_1 = -\frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}_1$

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau \frac{\partial \Delta \vec{E}}{\partial t} = -\tau i \omega^3 \frac{\Delta^2}{c^2} \vec{E}_1 \\ \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\omega^2 \vec{E}_1 \\ \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = i\omega \vec{E}_1 \\ \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -i\omega^3 \vec{E}_1 \end{array} \right.$$

L'équation précédente (Q29) devient:

$$-\cancel{\omega^2} \frac{\Delta^2}{c^2} - \tau i \omega^3 \frac{\Delta^2}{c^2} = \cancel{\epsilon_0} \epsilon_0 (-\cancel{\omega^2} - i\omega^3 \tau + \tau i \omega^3 \frac{\Delta^2}{c^2})$$

$$\underline{n^2} (1 + i\omega\tau) = 1 + i\omega\tau - i\tau \frac{\omega p^2}{\omega^2}$$

$$\text{soit } \underline{n^2} = 1 - \frac{i\tau \frac{\omega p^2}{\omega^2}}{1 + i\omega\tau} \quad \begin{array}{l} * \omega/\omega^2 \\ * \omega/i\tau \end{array}$$

$$\underline{n^2} = 1 - \frac{\omega p^2}{\omega^2 - i\omega/\tau}$$

Q 31. Déterminer les expressions des constantes diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 (qui sont des grandeurs réelles) telles que $\underline{n^2} = \epsilon_1 - i\epsilon_2$. Exprimer ϵ_1 et ϵ_2 en fonction de ω , ω_p et τ .

$$\underline{n^2} = 1 - \frac{\omega p^2 (\omega^2 + i\frac{\omega}{\tau})}{(\omega^2 - i\frac{\omega}{\tau})(\omega^2 + i\frac{\omega}{\tau})} = 1 - \frac{\omega p^2 \omega^2 + i\frac{\omega p^2}{\tau}}{\omega^4 + (\frac{\omega}{\tau})^2}$$

$$\text{et donc } \epsilon_1 = 1 - \frac{\omega p^2 \omega^2}{\omega^4 + (\frac{\omega}{\tau})^2} \quad \text{et} \quad \epsilon_2 = \frac{\omega p^2 / \tau}{\omega^4 + (\frac{\omega}{\tau})^2}$$

Q 32. En déduire les expressions asymptotiques des constantes diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 dans la limite où $\omega\tau \gg 1$, et comparer ϵ_1 et ϵ_2 dans cette limite.

$$\text{si } \omega\tau \gg 1 \quad \epsilon_2 = 1 - \frac{\tau^2 \omega p^2 \omega^2}{\tau^2 \omega^4 + \omega^2} = 1 - \frac{(\tau\omega)^2 \omega p^2}{\omega^2 ((\tau\omega)^2 + 1)}$$

$$\epsilon_1 \approx 1 - \frac{(\tau\omega)^2 \omega p^2}{(\tau\omega)^2 \omega^2}$$

$$\epsilon_1 \approx 1 - \frac{\omega p^2}{\omega^2}$$

$$\text{et } \epsilon_2 = \frac{\tau\omega \omega p^2}{\tau^2 \omega^4 + \omega^2} = \frac{(\tau\omega) \omega p^2}{\omega^2 (1 + (\tau\omega)^2)} \approx \frac{\tau\omega \omega p^2}{\omega^2 (\tau\omega)^2} \approx \frac{\omega p^2}{\tau \omega^3}$$

$$\epsilon_2 \approx \frac{(\omega_p/\omega)^2}{\tau\omega}$$

$$\text{donc } \left| \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \right| = \left| \frac{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}{\frac{\omega_p^2}{\omega^2}} \right| \tau\omega = \tau\omega \left| \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^2 - 1 \right|$$

Donc, si ω n'est pas très proche de ω_p ,
on a $\left| \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \right| \gg 1$ car $\tau\omega \gg 1$

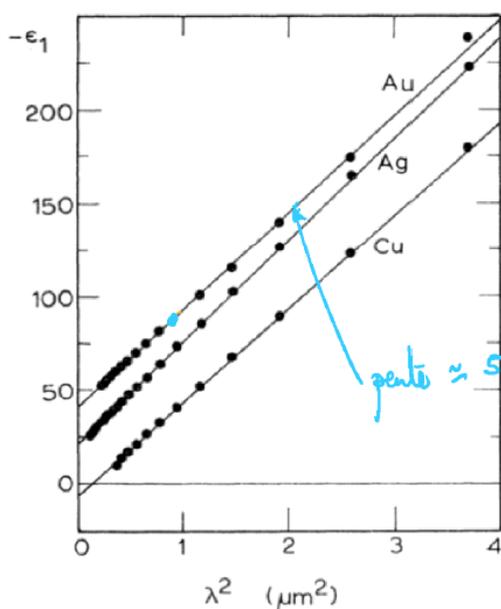
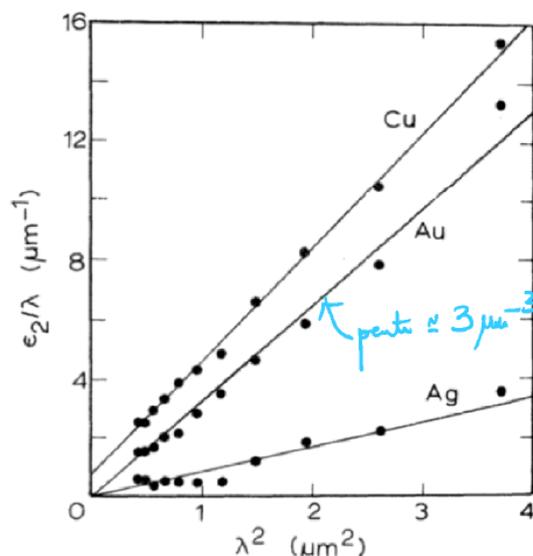
(a) Tracé de $-\epsilon_1$ en fonction de λ^2 (b) Tracé de ϵ_2/λ en fonction de λ^2 .

Figure 3 Évolution des constantes diélectriques de différents métaux en fonction de la longueur d'onde³ ; par souci de lisibilité, l'ordonnée à l'origine des droites représentant $-\epsilon_1$ en fonction de λ^2 pour l'or (Au) et l'argent (Ag) est arbitraire

Q 33. Exploiter la figure 3 et les résultats théoriques précédents pour déterminer des valeurs numériques approchées du nombre moyen d'électrons libres n_{e0} dans le métal or et de la constante de temps τ . Comparer la valeur de n_{e0} obtenue à celle qu'on peut déduire des données relatives à l'or qui figurent en fin d'énoncé.

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} \quad \epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2 \omega^2}{\omega^4 + \frac{\omega^2}{\tau^2}} \quad \text{et} \quad \epsilon_2 = \frac{\omega \omega_p^2 / \tau}{\omega^4 + \frac{\omega^2}{\tau^2}}$$

$$\approx \frac{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}{\tau\omega} \quad \approx \frac{(\omega_p/\omega)^2}{\tau\omega}$$

Supposons que les traçés effectués le soient sous la condition $\tau\omega \gg 1$

Donc on avait $\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2 \lambda^2}{4\pi^2 c^2}$ et $\frac{\epsilon_2}{\lambda} = \frac{(\omega_p \omega)^2}{\tau \omega} + \frac{\omega}{\epsilon_0 c}$

soit $-\epsilon_1 = \frac{\omega_p^2}{4\pi^2 c^2} \lambda^2 - 1$ [**] $\left| \frac{\epsilon_2}{\lambda} = \frac{\omega_p^2 \lambda^2}{\tau 8\pi^3 \omega^3} \right.$ [**]

on devrait avoir une ordonnée à l'origine de -1 pour le tracé $-\epsilon_1 = f(\lambda^2)$; ce qui n'est pas le cas sur la figure 3(a).
 Toutefois, la légende indique que l'ordonnée à l'origine est "arbitraire"
 → on va s'intéresser à la pente uniquement

On remarque tout d'abord que [**] : $-\epsilon_1$ évolue de manière affine avec λ^2
 [**] : $\frac{\epsilon_2}{\lambda}$ évolue avec λ^2
 → Cohérent avec figure 3 par l'or.

Par relevé des pentes, on trouve :

$$\begin{cases} \frac{\omega_p^2}{4\pi^2 c^2} = 60 \mu\text{m}^{-2} = 50 \cdot 10^{12} \text{m}^{-2} \\ \frac{\omega_p^2}{\tau 8\pi^3 \omega^3} = 3 \mu\text{m}^{-3} = 3 \cdot 10^{18} \text{m}^{-3} \end{cases}$$

d'où

$$\begin{cases} \omega_p = 1,3 \cdot 10^{16} \text{rad} \cdot \text{s}^{-1} \\ \tau = 9 \cdot 10^{15} \text{s} \\ n_{e0} = 6 \cdot 10^{28} \text{m}^{-3} \end{cases}$$

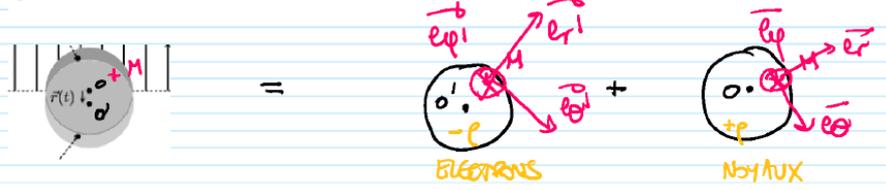
or, • Au cubique en cubique face centré : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes par maille
 • au vu de la configuration électronique terminant par s^2 , chaque atome d'or peut en \bar{e} pour devenir Au^+
 d'où $n_{e0} = 4 \times \text{Nb de mailles/m}^3 = 4/a^3 = 7,2 \cdot 10^{28} \text{m}^{-3}$

+ $4r = a\sqrt{2}$
 par tangence les atomes sur une face de la maille

IV Résonance plasmon des nanoparticules d'or **ACCORD SATISFAISANT**

IV.A - Pulsation propre d'une nanoparticule d'or

Q 34. Déterminer une expression du champ électrostatique à l'intérieur de la nanoparticule, qui résulte du déplacement du nuage électronique par rapport au réseau cristallin. Commenter le résultat obtenu.



Pour un point M à l'intérieur d'une sphère chargée uniformément avec une densité volumique de charge ρ , déterminons le champ $\vec{E}(M)$ par application du Théorème de Gauss.



$(M, \vec{e}_r, \vec{e}_\theta)$
 $(M, \vec{e}_r, \vec{e}_\varphi)$ sont plans de symétrie de la distribution de charge

$\vec{E}(M)$ est à ce 2 plans et donc $\vec{E}(M) = E(M) \vec{e}_r$

La distribution de charge étant la plus invariante par rotation d'angle θ et φ on obtient $\vec{E}(M) = E(r) \vec{e}_r$

Appliquons le Théorème de Gauss sur une sphère de rayon r .

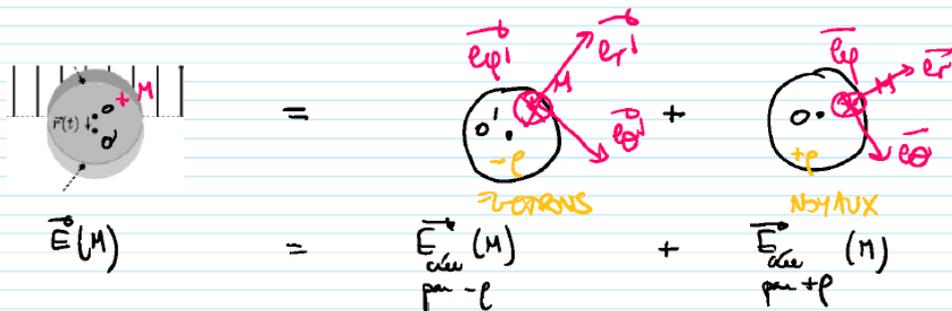
$$\oint_{S_{\text{Gauss}}} \vec{E}(M) \cdot \vec{dS} = \frac{Q_{\text{int}}}{\epsilon_0} \quad \text{soit} \quad E(r) 4\pi r^2 = \frac{\rho * \frac{4}{3} \pi r^3}{\epsilon_0}$$

$\vec{E}(M) \vec{e}_r$ $\vec{dS} \vec{e}_r$

et donc $\vec{E} = \frac{\rho r}{3\epsilon_0} \vec{e}_r = \frac{\rho}{3\epsilon_0} \vec{OM}$

Astuce: mettre sous forme indépendante du repère avant superposition.

Par application du théorème de superposition



soit $\vec{E}(M) = \frac{\rho}{3\epsilon_0} \vec{OM} + \frac{\rho}{3\epsilon_0} \vec{OM} = \frac{\rho}{3\epsilon_0} (\vec{OM} - \vec{OM})$

et donc $\vec{E}(M) = \frac{\rho}{3\epsilon_0} \vec{OM} = \frac{\rho r}{3\epsilon_0}$

- Le champ électrique est proportionnel à l'écartement \vec{r} du noyau électronique par rapport à sa position d'équilibre. [un électron subira donc une force de rappel élastique à priori]

• \vec{E} admet une direction \vec{m} sens par rapport à \vec{r} \Rightarrow va des charges \oplus vers les charges \ominus \Rightarrow cohérent avec $\text{div } \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$

IV.B - Modélisation de la réponse d'une nanoparticule à une excitation électromagnétique

Q 35. Justifier que l'équation différentielle vérifiée par le vecteur déplacement $\vec{r}(t)$ du nuage électronique par rapport au centre O de la nanoparticule s'écrit sous la forme

$$\frac{d^2 \vec{r}(t)}{dt^2} + \Omega^2 \vec{r}(t) = -\frac{e}{m} \vec{E}_1(O, t) \quad \text{de masse } M$$

La pulsation propre d'un oscillateur harmonique \checkmark associé à un oscillateur mécanique de constante de raideur k est $\Omega = \sqrt{\frac{k}{M}}$.
Ainsi $k = M \Omega^2$ ici.

Appliquons la 2^{ème} loi de Newton à { nuage électronique }.

$$M \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \sum \vec{F}_{ext} = \vec{F}_{E \rightarrow \text{cage}} + \vec{F}_{\text{cage}}$$

\uparrow on suppose \vec{E}_{cage} uniforme dans le cage $= \vec{E}_1(O, t)$

\uparrow $-k \vec{r} = -M \Omega^2 \vec{r}$

soit $M \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = Q \vec{E}_1(O, t) - M \Omega^2 \vec{r}$ [*]

où $\left\{ \begin{array}{l} M = \frac{4}{3} \pi R^3 n_{e0} m_e = \text{masse du cage électronique} \\ Q = -e * \underbrace{\text{nb d'e dans le cage}}_{n_{e0} * \frac{4}{3} \pi R^3} = \text{charge totale du cage} \end{array} \right.$

[*], en divisant par M , devient:

$$\frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\frac{e}{m_e} \vec{E}_1(O, t) - \Omega^2 \vec{r}$$

soit l'équation attendue.

Q 36. Déterminer l'expression de la représentation complexe du déplacement \vec{r} en régime sinusoïdal forcé en fonction, entre autres, de \vec{E}_1 , représentation complexe du champ électrique de l'onde incidente.

En régime sinusoïdal forcé à la pulsation ω , l'équation précédente devient

$$-\omega^2 \vec{r} + \Omega^2 \vec{r} = -\frac{e}{m_e} \vec{E}_1$$

soit
$$\vec{r} = -\frac{e}{m_e} * \frac{\vec{E}_1}{\Omega^2 - \omega^2}$$

Q 37. En déduire l'expression du moment dipolaire électrique \vec{p} de la nanoparticule en fonction de \vec{E}_1 sous la forme

$$\vec{p} = \epsilon_0 \alpha(\omega) \vec{E}_1.$$

par définition $\vec{p} = Q * (-\vec{r}^+) = e * \frac{4}{3} \pi R^3 * n_{es} * \frac{e}{m_e} * \frac{\vec{E}_1}{\Omega^2 - \omega^2}$

$$\vec{p} = \epsilon_0 * \left(\frac{4 e^2 \pi R^3 n_{es}}{3 m_e (\Omega^2 - \omega^2)} \right) * \vec{E}_1$$

$\alpha(\omega)$

Q 38. Expliciter la polarisabilité complexe $\alpha(\omega)$ en fonction de ω , Ω , ω_p et R . Préciser la dimension du module $|\alpha(\omega)|$ de la polarisabilité complexe.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_{es} e^2}{m_e \epsilon_0}}$$

$$\text{d'où } \alpha(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\Omega^2 - \omega^2} * \frac{4}{3} \pi R^3$$

Soit dimension

$$\text{d'où } [|\alpha|] = L^3$$

La polarisabilité complexe de la nanoparticule traduit sa réponse à une excitation électromagnétique sinusoïdale extérieure.

Q 39. Étudier et interpréter qualitativement le comportement de $|\alpha(\omega)|$ en fonction de la pulsation ω . Indiquer quelle modification principale entraîne la prise en compte d'effets dissipatifs dans le mouvement du nuage électronique.

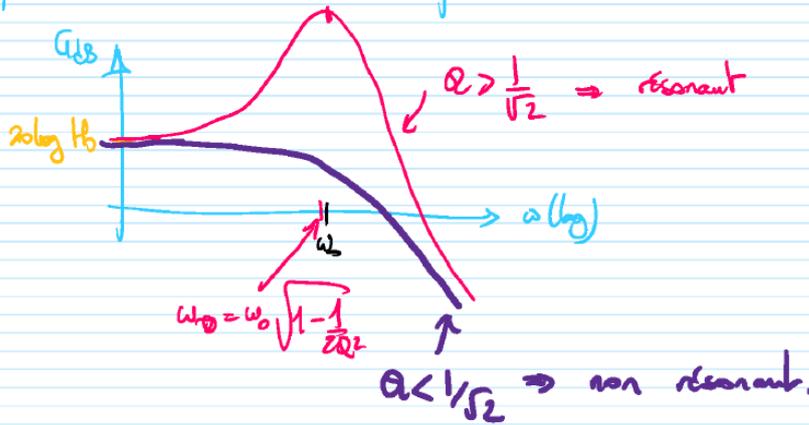
- On observe une résonance ($|\alpha| \rightarrow \infty$) quand la pulsation ω du champ excitateur est accordée avec la pulsation propre Ω de l'oscillateur harmonique -
- en HF, l'inertie (via la masse) du cortège électronique empêche la polarisation de l'atome, d'où pourquo: $|\alpha| \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} 0$
- en BF, la polarisation a bien lieu mais inférieure à sa valeur de résonance $|\alpha| \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} \frac{\omega_p^2}{\Omega^2} * \frac{4}{3} \pi R^3$

On a donc un comportement de type passe bas résonant d'ordre 2 -

La prise en compte d'effets dissipatifs, se traduirait par une

celle dérivée de $|x|$ autour de la résonance (ainsi qu'on d'allage vers les BF de la pile de résonance)
 [revient à dériver le facteur de qualité du pass bas d'ordre 2, ici ∞ dans la modélisation] -
 Si les effets dissipatifs sont trop importants, la résonance peut même disparaître au profit d'un comportement de type pass bas d'ordre 2 non résonant.

Rappel Gain en dB d'un pass bas d'ordre 2



Un modèle plus précis, tenant à la fois compte du caractère dissipatif du mouvement du nuage électronique et de l'indice optique n_0 du milieu transparent dans lequel se trouve la nanoparticule d'or, conduit à l'expression suivante de la polarisabilité complexe :

$$\underline{\alpha}(\omega) = 4\pi R^3 \frac{\underline{n}^2 - n_0^2}{\underline{n}^2 + 2n_0^2} \tag{IV.1}$$

où \underline{n}^2 est l'indice complexe de l'or au carré, donné par la relation (III.3). On montre aussi que la puissance électromagnétique absorbée par une nanoparticule d'or est proportionnelle à la valeur absolue de la partie imaginaire de sa polarisabilité complexe $\underline{\alpha}(\omega)$.

Q 40. Vérifier que la relation (IV.1) est compatible avec l'expression, déterminée à la question 37, de la polarisabilité complexe d'une nanoparticule placée dans le vide lorsqu'on néglige les phénomènes dissipatifs ($\omega\tau \gg 1$).

Quand $\omega\tau \gg 1$ j on a $\underline{n}^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\frac{\omega}{\tau}} = 1 - \frac{\tau^2 \omega_p^2}{\omega^2 \tau^2 - i\tau\omega}$

$$\underline{n}^2 \approx 1 - \frac{\tau^2 \omega_p^2}{\omega^2 \tau^2} \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

Ainsi, $\underline{\alpha}(\omega)$ donnerait

$$\underline{\alpha}(\omega) \approx 4\pi R^3 \times \frac{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} - n_0^2}{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + 2n_0^2}$$

Pour établir $\underline{\alpha}(\omega)$ en Q38, on ne prend pas en compte la milieu

transparent. On revient à prendre $n_0 = 1$
 Dans ce cas, $\alpha(\omega) \approx 4\pi R^3 * \frac{-\omega_p^2 / \omega^2}{3 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}$

$$\alpha(\omega) = -\frac{4}{3} \pi R^3 * \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \frac{\omega_p^2}{3}}$$

Soit $\alpha(\omega) = \frac{4}{3} \pi R^3 * \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega^2}$... on retranche bien l'expression précédemment établie en Q38.

Q 41. Calculer la valeur de la longueur d'onde principalement absorbée par des nanoparticules d'or présentes dans le verre d'un vitrail ($n_0 = 1,5$). Conclure quant à la couleur par transmission des vitraux de la cathédrale de Chartres mentionnés dans l'introduction du sujet.

$\text{abs } \alpha \propto |\text{Im}(\alpha)|$ d'après l'énoncé, avec

$$\alpha = 4\pi R^3 * \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} = 4\pi R^3 * \frac{(\epsilon_1 - i\epsilon_2) - n_0^2 * (\epsilon_1 + i\epsilon_2) + 2n_0^2}{(\epsilon_1 - i\epsilon_2) + 2n_0^2 + (\epsilon_1 + i\epsilon_2) + 2n_0^2}$$

$$\text{Soit } \alpha = 4\pi R^3 * \frac{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 + n_0^2 \epsilon_1 - 3n_0^2 i \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2n_0^2)^2 + \epsilon_2^2}$$

$$\text{et donc } |\text{Im}(\alpha)| = 4\pi R^3 * \left| \frac{3n_0^2 \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2n_0^2)^2 + \epsilon_2^2} \right|$$

On suppose qu'on peut se faire dans les conditions de Q32 [pour éviter des calculs trop pénibles]

$$\epsilon_2 \approx \frac{(\omega_p/\omega)^2}{\tau \omega} \quad \text{et} \quad \epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{avec} \quad \epsilon_1 \gg \epsilon_2$$

$$\text{Ainsi } |\text{Im}(\alpha)| \approx 12 \pi n_0^2 R^3 * \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2n_0^2)^2}$$

$$\approx 12 \pi n_0^2 R^3 * \frac{\left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 + \frac{1}{\tau \omega}}{\left(2n_0^2 + 1\right)^2 + \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2} * \frac{\tau \omega + \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2}{\left(2n_0^2 + 1\right) \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 + \tau \omega \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2}$$

$$|\text{Im}(\alpha)| = 12 \pi n_0^2 R^3 * \frac{1}{\frac{\tau \omega^3 (2n_0^2 + 1)^2}{\omega^2} + \tau \omega \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 - (2n_0^2 + 1) \tau \omega} \quad g(\omega)$$

chercher la valeur de ω minimisant $g(\omega)$

$$g(\omega) = \tau \frac{\omega^3}{\omega_p^2} (2n_0^2 + 1)^2 + \tau \frac{\omega_p^2}{\omega} - (2n_0^2 + 1) \tau \omega$$

$$\frac{dg}{d\omega} = 0 \Leftrightarrow 3\tau \frac{\omega^2}{\omega_p^2} (2n_0^2 + 1)^2 - \tau \frac{\omega_p^2}{\omega^2} - (2n_0^2 + 1) \tau = 0$$

Posons $X = \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2$

cherchons X / $3 \times (2n_0^2 + 1)^2 - \frac{1}{X} - (2n_0^2 + 1) = 0$

$$3X^2 (2n_0^2 + 1)^2 - (2n_0^2 + 1)X - 1 = 0$$

discriminant $\Delta = (2n_0^2 + 1)^2 + 12(2n_0^2 + 1)^2 = 13(2n_0^2 + 1)^2 > 0$

La solution positive est

$$X = \frac{(2n_0^2 + 1) + \sqrt{13}(2n_0^2 + 1)}{6 \times (2n_0^2 + 1)^2} = \frac{1 + \sqrt{13}}{6 \times (2n_0^2 + 1)}$$

et donc $\omega = \left[\frac{1 + \sqrt{13}}{6(2n_0^2 + 1)} \right]^{1/2} \omega_p$ et, avec $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega_p} \left(\frac{6 \times (2n_0^2 + 1)}{1 + \sqrt{13}} \right)^{1/2} \approx 0,4 \mu\text{m}$$

On s'attendait à une absorption dans le vert... pas observé.