

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

—

SESSION 2025

—

Physique-chimie

RAPPORT DE JURY

1. Composition du jury

M. Frédéric RESTAGNO, inspecteur général de l'éducation, du sport et de la recherche, président du jury

Mme Mélanie PERRIN, inspectrice d'académie, inspectrice pédagogique régionale, vice-présidente du jury

M. Boris DÉCAMPS, professeur agrégé, académie d'Amiens

M. Mickaël FOUR, professeur agrégé, académie de Reims

Mme Patricia KESTER professeure agrégée, académie de Versailles

M. Baptiste KLEIN, professeur agrégé, académie d'Amiens

M. Simon LAURETTE, professeur agrégé, académie de Lille

M. Mickaël MELZANI, professeur agrégé, académie de Besançon

Mme Caroline NOLORGUES-NAVINEL, professeure agrégée, académie de Versailles

Mme Margaux ROUX, professeure agrégée, académie de Lyon

Mme Muriel ROUX, professeure agrégée, académie de Versailles

M. Quentin ROVEILLO, professeur agrégé, académie de Lille

M. Jérémy SAUTEL, professeur agrégé, académie de Créteil

Mme Clara SCHATTNER, professeure agrégée, académie de Paris

Mme Christine SIMON, professeure agrégée, académie d'Orléans-Tours

2. Statistiques

La session 2025 a vu concourir 3383 candidates et candidats, soit un peu plus de 97% des 3463 candidates et candidats inscrits. Ce taux élevé révèle l'engagement fort et remarquable des candidates et des candidats à préparer l'épreuve écrite de physique-chimie du concours général des lycées. Une légère baisse, de l'ordre de 10 %, du nombre de candidate et candidats a été observée. Le jury encourage l'ensemble les enseignants et enseignants à encourager les élèves à se présenter au concours, qui est, quel que soit leur résultat un entraînement et une forme de reconnaissance de leur engagement pendant l'année.

L'ensemble des inscrites et des inscrits à la session 2025 se répartissent comme suit selon leur origine territoriale.

Académie d'origine	Inscrits
AIX-MARSEILLE	163
AMIENS	55
BESANCON	30
BORDEAUX	168
CLERMONT-FERRAND	40
CRETEIL	223
DIJON	73
GRENOBLE	121
GADELOUPE	6
GUYANE	5
LA REUNION	25
LILLE	131
LIMOGES	17
LYON	209
MARTINIQUE	25
MONTPELLIER	128
NANCY-METZ	83
NANTES	159
NICE	125
NORMANDIE	92
ORLEANS-TOURS	76
PARIS	276
POITIERS	45
POLYNESIE FRANCAISE	8
REIMS	30
RENNES	118
STRASBOURG	89
TOULOUSE	150
VERSAILLES	523
CENTRES ETRANGERS	270
Total	3463

Les filles représentent 35,2% des inscrits, alors qu'elles représentent 46,6% des élèves qui suivent l'enseignement de spécialité physique-chimie en terminale générale à la rentrée 2024. Le jury ne peut qu'encourager les professeures et les professeurs de physique-chimie à présenter davantage de filles à l'épreuve de physique-chimie du concours général des lycées lors des sessions futures.

Les candidates et les candidats des lycées français à l'étranger représentent 49 pays différents. Ils se répartissent comme suit :

Ambassade	Inscrits
AFRIQUE DU SUD	2
ALGERIE	7
ALLEMAGNE	7
ANGOLA	1
ARABIE SAOUDITE	2
AUSTRALIE	1
AUTRICHE	3
BAHREIN	1
BELGIQUE	1
BRESIL	1
CANADA	8
CHINE	4
CHYPRE	1
COLOMBIE	2
CONGO	2
COTE D'IVOIRE	4
DANEMARK	2
DJIBOUTI	4
EGYPTE	6
EMIRATS ARABES UNIS	7
EQUATEUR	1
ESPAGNE	7
ETATS-UNIS	7
GABON	3
GEORGIE	1
HONDURAS	1
ITALIE	2
JAPON	3
KOWEIT	2
LIBAN	12
LUXEMBOURG	8
MADAGASCAR	2
MAROC	81
MAURICE	5
MONACO	1
NORVEGE	2
POLOGNE	1
PORTUGAL	3
QATAR	4
ROUMANIE	3
ROYAUME-UNI	8
SENEGAL	6
SERBIE	1
SINGAPOUR	2
SUEDE	2

SUISSE	1
TAIWAN	1
TCHEQUE (REPUBLIQUE)	2
TUNISIE	29
VIET NAM	3
Centre étrangers	270

3. Commentaires sur l'épreuve écrite

Le jury tient tout d'abord à féliciter les élèves ayant participé à ce concours : il s'agit en effet d'une épreuve difficilement réalisable dans le temps imparti.

Le sujet portait sur un sujet original, les nez électroniques et quelques-unes de leurs applications.

En première partie du sujet, la chimie d'extraction permettait de débiter sur des questions relativement abordables pour monter ensuite en difficulté sur la partie mécanique avec la détection des fragments ionisés.

Malgré les réponses partielles données dans le sujet, la partie mécanique demandait du recul au candidat. D'une part, des questions qualitatives permettaient d'évaluer si les candidates et candidats comprennent la situation physique et le principe de fonctionnement du détecteur et du réflectron. D'autre part, des questions plus techniques (intégration et dérivation) testaient la capacité à justifier quantitativement le fonctionnement d'un réflectron.

La deuxième partie permettait d'aborder la chimie de synthèse de molécules odorantes, les mécanismes, la cinétique et la chimie analytique. L'analyse des productions des candidates et candidats a montré que les notions abordées en travaux pratiques de lycée n'étaient pas toutes maîtrisées, que les mécanismes de réaction et la nomenclature ont posé des difficultés aux candidats. Les questions plus complexes portant sur le dosage et la cinétique de réaction n'ont été traitées correctement que dans les meilleures copies.

La dernière partie du sujet portait sur la constitution d'un détecteur optique. Elle a été peu abordée par les candidates et candidats. La lecture des productions montre que les notions d'optique géométrique de début de lycée sont peu mémorisées et que les concepts d'optique physique abordés en terminale ne sont pas toujours bien assimilés à ce stade de l'année.

Cette année, les membres du jury ont cependant globalement constaté un manque de soin dans la rédaction, que ce soit en termes de propreté, de syntaxe ou de rigueur (pas de précision du référentiel ou du système en mécanique par exemple). Le jury rappelle que la physique-chimie est une science quantitative et que les applications numériques sont essentielles.

3.1 Remarques à propos des réponses apportées

Partie 1 – Les premiers nez électroniques et quelques applications

1. Beaucoup de confusion entre "solubilité" et "miscibilité" dans les réponses données.
2. L'extraction nécessite une agitation vigoureuse et un dégazage précautionneux. Trop de protocoles proposent simplement "d'attendre" avant de récupérer la phase aqueuse. Le dégazage n'est pas souvent cité, l'ampoule à décanter non plus.
3. Certains candidats font une page et demie d'argumentation pour montrer que l'éthanol est polaire. Si cela peut être très apprécié, les candidats doivent avoir conscience qu'ils perdent du temps sur un sujet de concours assez long.
4. 5. 6. Bien réussies en général.
7. Le calcul de surface d'un triangle n'est pas connu pour beaucoup de candidats qui parfois font $\text{Base} \times \text{Hauteur}$ pour le triangle, ce qui est faux.
8. Peu de candidats ont commenté la disparité des proportions de composés et le lien avec la technique.
9. et 10. Bien réussies en général.

11. Question généralement bien traitée, mais le système et le référentiel doivent être précisés dès cette question. En effet certains candidats ne le précisent que bien après, Q23.
12. Quelques erreurs de calcul ont été constatées.
13. Bien réussie par les candidats qui l'ont abordée.
14. L'identification des grandeurs constantes est rarement effectuée.
15. La valeur 10^{-4} s est acceptée si le candidat prend la valeur arrondie de la vitesse de sortie.
16. Bien réussie par les candidats qui l'ont abordée.
17. Vu à de nombreuses reprises dans les copies : $\sqrt{a/(b+c)} = \sqrt{a}/(\sqrt{b} + \sqrt{c})$ et/ou des raisonnements démarrant par " $Dt = L / (V_{\text{entrée}} + V_{\text{sortie}})$ ". Il fallait analyser qualitativement l'expression du temps de vol avant de procéder à une application numérique car le temps de vol minimum est associé à v_{max} et par à v_{min}
18. Des erreurs dues au résultat précédent.
19. Plusieurs candidats écrivent une relation de type $N = 3Nd$ au lieu de $N = 3^{Nd}$. La maîtrise mathématique du logarithme est plutôt satisfaisante dans les copies.
20. Les candidats ne prennent pas en compte le système {électron}, et reprennent la masse de l'ion. Il faut différencier incertitude et effet systématique.
21. Des candidats débutent par une démonstration en se plaçant dans le réflectron, peut-être induits en erreur par la question. Ils s'en resservent néanmoins dans la suite du sujet.
22. Parfois mal rédigée pour expliquer l'idée.
23. Les candidats étaient en difficulté par une origine des temps non précisée, le jury a valorisé dans le cas où la question avait été correctement traitée.
24. Peu de candidats rédigent correctement les étapes du raisonnement.
25. Question généralement bien réussie bien que trop souvent la dépendance de v_{sortie} avec E_{cin} n'ait pas été prise en compte.
26. 27. 28. Questions très peu abordées par les candidats à l'exception de l'application numérique souvent réussie.

Partie 2 - La synthèse de molécules odorantes découvertes par les nez.

29. L'identification des deux rôles de ce montage ne sont pas bien connus ou explicités.
30. Peu de candidats réussissent à nommer la molécule. Trop peu savent correctement orthographier le terme "ester".
31. Généralement bien réussie, mais beaucoup trop de candidats citent les valeurs des bandes sans citer l'unité.
32. Très peu réussie, beaucoup de candidats répondent "addition".
33. 34. Le détail des mécanismes est peu maîtrisé encore cette année. De nombreuses flèches qui partent de H^+ ou de nulle part.
35. Question souvent abordée, mais l'eau n'est pas toujours identifiée comme produit de la réaction.
36. Des candidats se limitent à écrire que le rôle de l'acide sulfurique est d'apporter des ions H^+ , sans justifier de leur intérêt catalytique.
37. Question en général bien réussie.
38. Le jury accepte aussi 1 mol au lieu de 0,99 mol (compte tenu des chiffres significatifs), et 0,16 L pour le volume.
39. Beaucoup candidats citent la température. La température est un facteur cinétique, elle augmente généralement la vitesse de réaction, mais ne modifie pas l'état final (sauf si elle influence la constante d'équilibre K , mais dans ce cas, il faut le préciser).

Des candidats se contentent de dire que l'on peut doubler la quantité de réactif en confondant quantité de produit et rendement.

40. La technique de trempe est peu connue des candidats.

41. Les ions Cl^- sont spectateurs, ils ne doivent pas apparaître dans le bilan de réaction. L'eau dissocie H^+ et Cl^- .

42. La simple flèche n'est pas une évidence pour les candidats.

43. Certains candidats ne font pas la méthode des tangentes.

44. Peu de candidats ont analysé finement les conditions de réaction afin de répondre à cette question.

45. Cette question demandait de la réflexion et des calculs successifs. Toute démarche a été valorisée par le jury, néanmoins peu de candidats osent proposer des débuts de réponses.

46. On attendait une vitesse volumique, il ne faut donc pas l'exprimer avec les quantités de matière mais avec les concentrations.

Les réponses sont souvent qualitatives ("vitesse de formation d'un produit par unité de volume" par exemple). Trop souvent le nombre stœchiométrique n'apparaît pas.

47. Si la démarche ne tient compte que des quantités de matière et non des concentrations, la formule finale étant donnée, tous les points ne sont pas attribués.

Au lieu de partir de la définition d'une cinétique d'ordre 1, des candidats tentent des démonstrations s'appuyant sur le résultat attendu. Ceci dénote une mauvaise maîtrise du cours de cinétique.

48. Question en général bien réussie.

49. Pour montrer que $x(t)$ est solution, beaucoup de candidats ne font que remplacer x dans l'équation différentielle sans justifier le $x(0)$ ou sans avoir la bonne expression de x_e .

50. -

51. Question très peu abordée, et très peu de candidats vont jusqu'au tracé de la courbe.

52. -

53. Affirmer que les vitesses sont différentes nécessite des valeurs numériques.

54. -

55. Une molécule "d'origine naturelle" n'est pas nécessairement moins polluante ou inoffensive.

56. -

Partie 3 - Les futurs nez et leur principe de fonctionnement : la méthode optique

57. Les interférences sont souvent citées à tort comme responsables de l'onde lumineuse passant dans la couronne. Attention à ne pas oublier que l'optique géométrique n'est applicable que pour des situations où les dimensions sont grandes devant la longueur d'onde.

58. Assez bien réussie par les candidats l'ayant abordée.

59. Des candidats justifient, de façon pertinente, sans développement limité avec l'idée suivante :

$$1/(1-x) = (1+x)/(1-x^2) \text{ or } x^2 \ll 1 \text{ donc } 1/(1-x) \sim (1+x).$$

Certains candidats se servent de l'expression donnée de Ψ et en déduisent C et Im en négligeant $\delta\lambda$ et en assimilant $\bar{\lambda}$ à λ . C'est une réponse moins démonstrative qui a été partiellement acceptée.

60. Beaucoup de candidats oublient que Ψ dépend de $\bar{\lambda}$ et n'utilisent pas les propriétés de périodicité de la fonction cosinus $\cos(x + 2\pi) = \cos(x)$

61. 62. 63. Peu abordées et peu réussies.

64. Le jury attend ici plus qu'une affirmation : il faut argumenter et comparer les ordres de grandeur.

65. Cette loi, vue en classe de seconde la plupart du temps, est peu retenue par les candidats.

66. Peu réussie.

67. L'angle de réfraction ne peut pas être supérieur à 90° : $\sin(i_2) > 1$ n'a pas de solution.

68. Peu abordée et peu réussie.

69. Le filtrage en longueur d'onde est cité, mais n'est pas assez argumenté.

70. Peu abordée et peu réussie.

3.2 Conseils aux futurs candidates et candidats

Le programme de l'épreuve s'étend sur tout le programme de terminale, mais certaines notions de seconde et de première peuvent être abordées.

Le jury attend des candidates et des candidats que la présentation de leurs copies soit soignée et que la syntaxe soit respectée. Des résultats encadrés sont par ailleurs appréciés. Il faut veiller à ce que le jury n'ait pas à déchiffrer la copie, ou à deviner la numérotation des questions car elle n'est pas précisée, comme cela arrive parfois.

Le jury attend des candidats une maîtrise des applications numériques, des unités et du passage d'une expression mathématique à une autre.

Concernant les questions plus ouvertes où la résolution est complexe, les candidats ne doivent pas hésiter à donner une ébauche de raisonnement plutôt qu'é luder la question. Ces démarches sont récompensées à leur juste valeur au regard du temps nécessaire à leur rédaction dans une épreuve où la gestion du temps est aussi importante.

3.3 Proposition de corrigé

Le corrigé de l'épreuve écrite de physique-chimie de la session 2025 qui suit n'est qu'une proposition qui n'a d'autre but que celui d'aider les futurs candidates et candidats dans leur préparation au concours général des lycées. Il ne s'agit donc absolument pas d'un modèle normatif.

Les nez artificiels : au carrefour des sciences

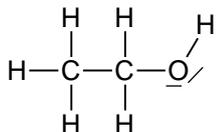
Partie 1 – Les premiers nez électroniques et quelques applications

1.1. Extraction du parfum d'une rose : Distillation vs Head-Space :

1.1.1. Étude de la distillation de la rose de Damas

1- On doit choisir l'hexane car l'éthanol est miscible avec l'eau. L'hexane n'est pas miscible avec l'eau et il solubiliserait l'huile essentielle.

2- Utiliser une ampoule à décanter, mélanger le distillat et environ le même volume d'hexane. Agiter, dégazer, (3 fois), laisser décanter. On conservera la phase organique, située au-dessus (par ordre de densité).



3- L'éthanol est soluble dans l'eau car il peut facilement former des liaisons hydrogène entre les doublets non liants de l'oxygène et les hydrogènes déficitaires en électrons.

Autre réponse possible : la liaison O-H est polaire, comme l'eau, ainsi l'éthanol et l'eau étant polaires ces molécules auront une grande affinité.

4- Présence de citronellol et de nonadécane dans l'huile essentielle, les autres composés ne sont pas connus avec cette analyse.

5- Le citronellol migre plus haut que le nonadécane car il est plus polaire (liaison O-H polaire) et le solvant est polaire.

1.1.2. Head-Space et premiers nez électroniques

6- La vitesse d'élution augmente avec la température. On peut séparer des pics proches en ralentissant la montée en température mais cela augmente le temps d'analyse. Compromis entre séparation des pics et temps d'analyse.

7- On compte l'aire de chaque pic comme étant l'aire d'un triangle ($1/2 \times \text{base} \times \text{hauteur}$) :

Pic linalool : $1/2 \times 14 \times 10 = 70$

Pic alcool phénéthylrique = $1/2 \times 16 \times 43 = 344$

Par proportionnalité $344/70 = 4,9$ donc $1,3/4,9 = 0,3$ (0,2 à 0,4 accepté)

8- Davantage de composés floraux de la fleur de rose fraîche ont été identifiés par rapport à l'hydrodistillation.

Ces résultats montrent que le processus d'hydrodistillation modifie considérablement la composition naturelle de la rose. Par exemple, alors que l'alcool phénéthylrique était l'un des principaux composés floraux de la fleur de rose fraîche (>40 %), l'huile de rose hydrodistillée en contenait une très petite quantité (<1,5 %), ce qui explique pourquoi l'odeur de l'huile de rose ne ressemble pas à l'odeur authentique de la fleur de rose

1.2. Détection des fragments

1.2.1. Ionisation et Accélération

9- Les particules neutres ne peuvent pas être accélérées par un champ électrique stationnaire, l'étape d'ionisation est donc nécessaire.

10- Le travail du poids est $W_p = m \times g \times \Delta h$ où Δh est la différence d'altitude entre les deux positions.

Comme $\Delta h = 0\text{m}$, $W_p = 0\text{J}$.

11- Le théorème de l'énergie cinétique appliqué au système {ion} dans le référentiel du laboratoire supposé Galiléen s'écrit :

La seule force ayant un travail non nul est la force électrique donc on obtient : $\frac{1}{2}mv_{\text{sortie}}^2 - \frac{1}{2}mv_{\text{entrée}}^2 = zeU$

Par hypothèse, l'énergie cinétique initiale est négligeable devant l'énergie cinétique finale, donc $\frac{1}{2}mv_{\text{sortie}}^2 \approx zeU$.
D'où le résultat.

12- Si on prend le cas $z=1$: $v_{\text{sortie}} \approx \sqrt{\frac{2 \times 1 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 10^3}{956 \times 1,67 \cdot 10^{-27}}}$

L'application numérique avec les données fournies donne $v_{\text{sortie}} \approx 1,4 \times 10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Approximation $v_{\text{entrée}} \ll v_{\text{sortie}}$ justifiée car 14 fois plus grande.

13- L'ion évolue librement, sa vitesse reste constante. La distance est donc parcourue en un temps :

$$\frac{1}{2}mv_{\text{sortie}}^2 - \frac{1}{2}mv_{\text{entrée}}^2 = zeU$$

14- On a donc : $\Delta t = \frac{L}{v_{\text{sortie}}} = \sqrt{\frac{L^2}{2zeU}} \sqrt{\frac{m}{z}}$

Le préfacteur $\sqrt{\frac{L^2}{2zeU}}$ étant constant, différents temps d'arrivée au détecteur sont donc caractéristiques de différents rapports m/z .

15- Avec la formule précédente et les données, on obtient : $\Delta t = \sqrt{\frac{1^2}{2 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 10^3}} \sqrt{956 \times 1,67 \cdot 10^{-27}} = 71 \mu\text{s}$

Ou environ 10^{-4} s si on prend la valeur arrondie de $v_{\text{sortie}} \approx 1,4 \times 10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

16- Il faut reprendre de bilan d'énergie cinétique et ne pas négliger la vitesse initiale.

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}mv_{\text{sortie}}^2 - \frac{1}{2}mv_{\text{entrée}}^2 &= zeU \\ \Leftrightarrow v_{\text{sortie}}^2 &= \frac{2zeU}{m} + v_{\text{entrée}}^2 \end{aligned}$$

$$\text{Donc } \Delta t^2 = \frac{L^2}{v_{\text{sortie}}^2} = \frac{L^2}{\frac{2zeU}{m} + v_{\text{entrée}}^2}$$

17- L'application numérique prenant en compte les différentes valeurs de $v_{\text{entrée}}$ donne : $\Delta t_{\text{min}} - \Delta t_{\text{max}} = 70 \text{ ns}$

18- On trouve que : $\delta(\Delta t) = \Delta t \frac{\delta(m)}{2m} = \frac{71 \cdot 10^{-6}}{2 \times 22\,500} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ s} = 1,6 \text{ ns}$

Comme cet écart est inférieur à la largeur d'un pic (70 ns), il n'est pas possible d'atteindre cette résolution sans dispositif supplémentaire.

1.2.2. Détection

19- Après N_d dynodes, le nombre d'électrons arrivant sur l'anode est $N(p)^{N_d}$ donc l'intensité du courant est

$$i_A = q/t = \frac{N(p)^{N_d}}{\tau} e.$$

Pour que ce courant soit détectable, il faut donc vérifier :

$$\frac{N(p)^{N_d}}{\tau} e \geq i_m \quad i_m = 0,1 \text{ mA}, \tau = 10 \text{ ns}, p = 3 \Rightarrow N_d \geq \frac{\ln\left(\frac{i_m \tau}{eN}\right)}{\ln(p)} = \frac{\ln\left(\frac{0,1 \cdot 10^{-6}}{1 \times 1,6 \cdot 10^{-19}} \times 10 \cdot 10^{-9}\right)}{\ln(3 \times 1)} \approx 8$$

20- On a d : distance parcourue à travers le détecteur : $v_{\text{sortie}} \approx \sqrt{\frac{2zeU}{m}}$

$$\text{Ainsi } t_d - t_a = \frac{d}{v} = \frac{N_d \ell}{v} = \frac{N_d \ell}{\sqrt{\frac{2zeU}{m}}} = \sqrt{\frac{(N_d \ell)^2}{2zeU_{\text{dynode}}}} \sqrt{\frac{m_e}{z}}$$

L'ordre de grandeur ($N_d = 8, \ell = 1\text{mm}, U_{\text{dynode}} = 100\text{V}, \frac{m_e}{z} = m_e$) de ce délai est donc

$$t_d - t_a = \sqrt{\frac{(N_d \ell)^2}{2eU_{\text{dynode}}}} \sqrt{\frac{m_e}{z}} \approx 1,35\text{ ns}$$

Ce délai est du même ordre de grandeur que la valeur de la résolution temporelle annoncée $\delta(\Delta t) = 1.6\text{ ns}$

On accepte $\ell = 1$ à 10 mm donc $t_d - t_a = 1,35$ à $13,5\text{ ns}$

1.2.3. Réflectron

21- erreur dans le sujet, redondance avec la Q23 (question retirée du barème)

En l'absence de force extérieure, la vitesse est constante donc $x(t) = v_{\text{sortie}} \times t$

22- Pour que l'ion puisse opérer un demi-tour, il faut que la force électrique de Lorentz soit dirigée selon $-\vec{u}_x$ et donc que l'ion soit chargé positivement $z > 0$.

23- La seconde loi de Newton appliquée au système {ion} dans le référentiel du laboratoire supposé Galiléen donne : $m \cdot \vec{a} = \vec{F}_L$

Sur l'axe (Ox) : $m \cdot a_x = -zeE_0$

Ce qui s'intègre par rapport au temps en : $v_x = -\frac{ze}{m}E_0\tau + k$

En utilisant les conditions initiales on trouve $k = v_{\text{sortie}}$, d'où : $v_x = -\frac{ze}{m}E_0\tau + v_{\text{sortie}}$

Ce qui s'intègre en : $x = -\frac{zeE_0}{2m}\tau^2 + v_{\text{sortie}}\tau + k'$

En utilisant les conditions initiales on trouve $k' = \frac{L}{2}$, d'où : $x = -\frac{zeE_0}{2m}\tau^2 + v_{\text{sortie}}\tau + \frac{L}{2}$

Soit avec la notation de l'énoncé : $x(\tau) = -\frac{zeE_0}{2m}\tau^2 + v_{\text{sortie}}\tau + \frac{L}{2}$

24- L'ion ressort à l'instant $\tau^* \neq 0\text{s}$ tel que $x(\tau^*) = \frac{L}{2}$.

Donc sur l'équation de trajectoire cela donne : $\frac{L}{2} = -\frac{zeE_0}{2m}\tau^{*2} + v_{\text{sortie}}\tau^* + \frac{L}{2}$, soit $v_{\text{sortie}}\tau^* - \frac{zeE_0}{2m}(\tau^*)^2 = 0$

La résolution de cette équation donne : $\tau^* = \frac{2mv_{\text{sortie}}}{zeE_0}$

À cet instant, la vitesse de l'ion est alors : $\vec{v}^* = (v_x)\vec{u}_x = \left(v_{\text{sortie}} - \frac{zeE_0}{m}\tau^*\right)\vec{u}_x$

En remplaçant τ^* on trouve alors : $\vec{v}^* = -v_{\text{sortie}}\vec{u}_x$

L'ion a la même vitesse qu'en entrant dans le réflecteur, celui-ci lui a juste fait changer de direction.

(ou utilisation théorème de l'énergie mécanique ou cinétique, revient au cas $DE=0$ car on est au même potentiel, soit $v^* = +$ ou $-v_{\text{sortie}}$).

25- Le temps de vol en espace libre est (voir Question 16) : $\Delta t = \sqrt{\frac{L^2}{\frac{2zeU}{m} + v_{\text{entrée}}^2}} = \sqrt{\frac{L^2}{v_{\text{sortie}}^2}} = \sqrt{\frac{mL^2}{2E_{\text{cin}}}}$

Le temps de vol dans le réflectron est (voir Question 24) :

$$\tau^* = \frac{2mv_{\text{sortie}}}{zeE_0} = \frac{2\sqrt{2mE_{\text{cin}}}}{zeE_0}$$

Soit :

$$\Delta t^* = \sqrt{\frac{mL^2}{2E_{\text{cin}}}} + \frac{2\sqrt{2mE_{\text{cin}}}}{zeE_0} = \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{2}} \left(\frac{L}{\sqrt{E_{\text{cin}}}} + \frac{4}{zeE_0} \sqrt{E_{\text{cin}}} \right) \quad (*)$$

26- Il suffit de dériver l'expression obtenue :

$$\frac{d \Delta t^*}{d E_{cin}} = \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{2}} \left(-\frac{L}{2 E_{cin} \sqrt{E_{cin}}} + \frac{2}{z e E_0 \sqrt{E_{cin}}} \right) = \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{2} E_{cin}} \left(-\frac{L}{2 E_{cin}} + \frac{2}{z e E_0} \right)$$

Cette dérivée est nulle lorsque la parenthèse est nulle soit :

$$E_0 = \frac{4 E_{cin}}{z e L} = E_{ref}$$

27- D'après la Question **Erreur ! Signet non défini.**, on a $E_{cin} = \frac{1}{2} m v_{sortie}^2 \approx z e U$ et donc $E_{ref} \approx \frac{4 U}{L} = 4 \times 10^3 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$. C'est donc tout à fait cohérent avec la valeur de E_0 proposée.

28- En remplaçant l'expression de $E_{cin} = \frac{z e L E_0}{4}$ dans l'Équation (*), on obtient :

$$\Delta t^* = 2\sqrt{2} \sqrt{\frac{L m}{z e E_{ref}}}$$

Le temps de vol dépend toujours du rapport $\sqrt{\frac{m}{z}}$, ce qui permet de distinguer les ions.

Cependant, le temps de vol ne dépend plus de l'énergie cinétique qu'à l'ordre 2 :

$$\Delta t^* = \Delta t^*(\langle E_{cin} \rangle) + \frac{d^2 \Delta t^*}{d E_{cin}^2} \frac{(E_{cin} - \langle E_{cin} \rangle)^2}{2}$$

Où on a noté par abus de notation, $\langle E_{cin} \rangle$ l'énergie cinétique des ions ayant une vitesse de $10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

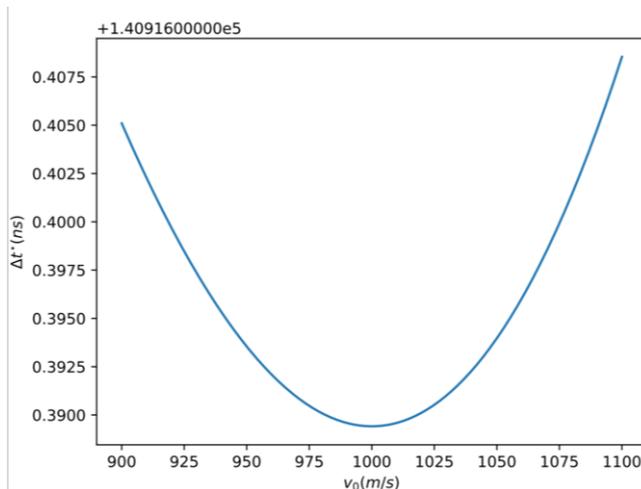
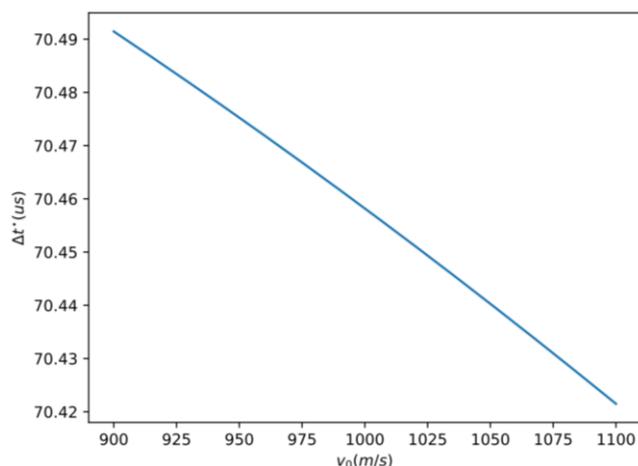


Figure de gauche : Sans réflectron, différence de temps de vol de l'ordre de 70 ns

Figure de droite : Avec réflectron, différence de temps de vol de l'ordre de 0,015 ns

Partie 2 - La synthèse de molécules odorantes découvertes par les nez.

2.1. Synthèse l'acétate de 2-phényléthyle

29- Chauffage : la température est un facteur cinétique, le chauffage augmente la vitesse de réaction.

Réfrigérant : il condense les vapeurs dans le réfrigérant et évite ainsi la perte de composés.

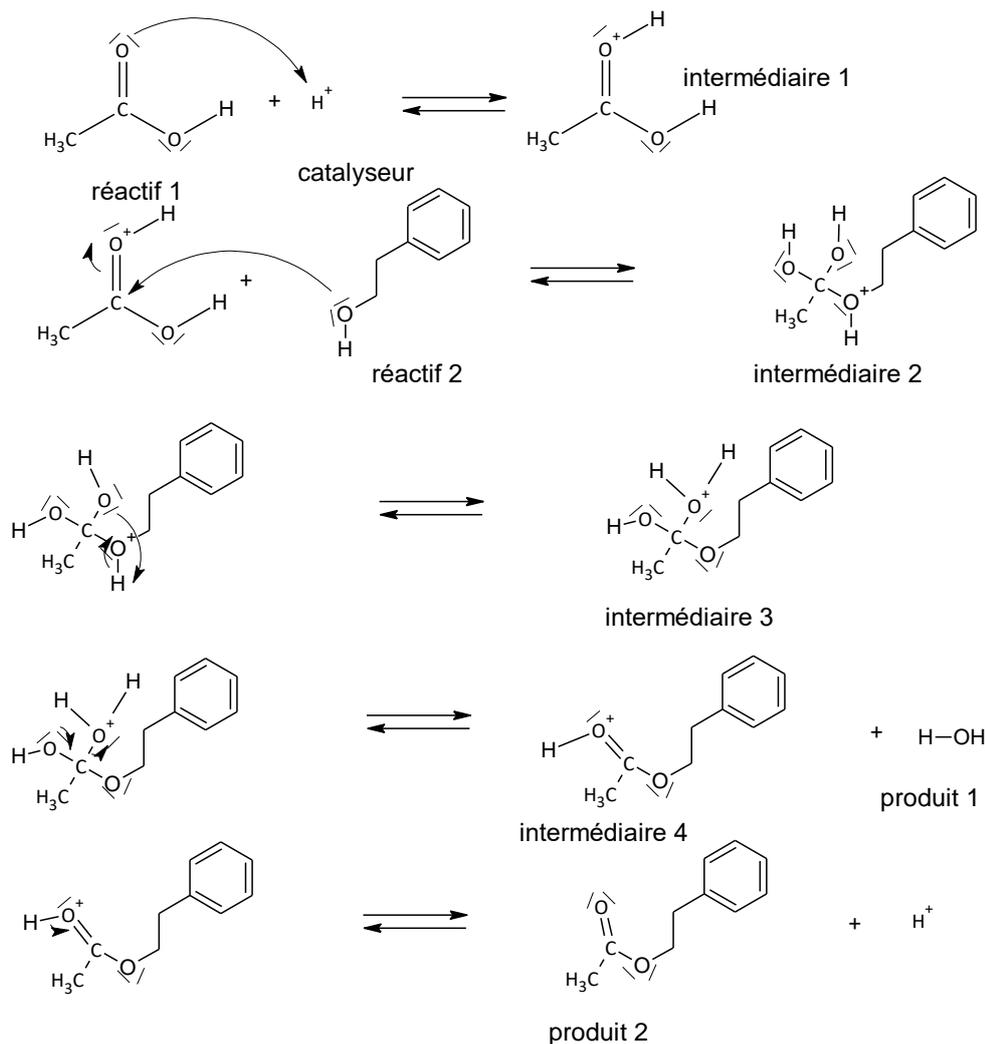
30- Acétate de 2-phényléthyle : famille = ester, Nom = éthanoate de 2-phényléthyle

31- Spectre A : 2-phényléthanol car présence de O-H alcool vers 3300 cm^{-1} (lié car en spectroscopie IR liquide il existe ici des liaisons hydrogène). Absence de bande forte C=O vers 1700 cm^{-1} ce qui exclut l'acide carboxylique.

Spectre B : Acétate de 2-phényléthyle car absence de O-H après 3000 cm^{-1} (pas de bande large), présence de liaison C=O ester vers 1700 cm^{-1} .

32- Il y a une substitution car les deux réactifs forment une molécule avec départ d'eau.

33,34,35-



36- Il joue le rôle de catalyseur car il est composé de protons H^+ qui interviennent ici dans le mécanisme. H^+ ne fait pas partie du bilan de réaction mais est utilisé pour former des intermédiaires de réaction et il est restitué ensuite.

37- Le taux d'avancement τ correspond au rapport de l'avancement final sur l'avancement maximal : $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$

38- $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = 0,66$ or $x_{\max} = 1,5\text{ mol}$ donc $x_f = 0,99\text{ mol}$

Le volume d'ester sera trouvé par $V = \frac{m}{\rho} = \frac{n \times M}{\rho} = \frac{0,99 \times 164,2}{1,032} = 157\text{ mL}$

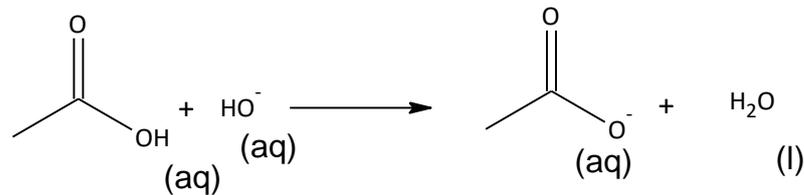
39- On attend par exemple :

- Augmenter la quantité d'acide éthanoïque plutôt que la quantité de 2-phényléthanol (prix) : par exemple 2 mol d'acide éthanoïque au lieu de 1,5 mol.
- Éliminer l'un des produits au fur et à mesure qu'il se forme (le plus volatil, par distillation si cela est possible) : ici l'eau peut être éliminée car moins volatile que les réactifs et produits mis en jeu (cf tableau de données) ce qui entraîne un quotient de réaction $Q < K$ donc une réaction déplacée dans le sens direct.

Mais pas de facteurs cinétiques (augmentation de T...) qui ne modifient pas l'état final.

Sauf si on précise que la constante d'équilibre K dépend de T (vu dans au moins 1 copie).

40- Ceci permet par abaissement de la température de l'échantillon de stopper la réaction d'estérification. (cinétique ralentie).



41- Ajout d'ions hydroxyde :

42- Dosage : $\text{HO}^- \text{ (aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{ (aq)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O (l)}$

43- 9,8 mL, méthode des tangentes attendue sur le tracé en annexe.

44- Solution attendue : la soude réagit aussi avec l'acide sulfurique présent en solution, ainsi il y a moins de soude à doser qu'attendu théoriquement et le volume équivalent d'acide chlorhydrique est moindre. Ainsi le calcul donnera une quantité d'acide supérieure à celle attendue donc une quantité d'ester moindre.

Autre : la réaction n'est pas terminée.

45- Démarche et exemple de calcul avec $V_{\text{eq}} = 2,1 \text{ mL}$

On calcule le volume du mélange réactionnel, d'acide éthanoïque et d'alcool à l'aide des densités et masses molaires :

$$V_{AA} + V_{Al} = \frac{m_{AA}}{\rho_{AA}} + \frac{m_{Al}}{\rho_{Al}} = \frac{n_{AA} \cdot M_{AA}}{d \cdot \rho_{eau}} + \frac{n_{Al} \cdot M_{Al}}{d \cdot \rho_{eau}} = \frac{1,5 \times 60,0}{1,049} + \frac{1,5 \times 122,2}{1,017} = 266 \text{ mL}$$

Titrage de l'échantillon : relation à l'équivalence : $n_{\text{HO}^- \text{ restant}} \text{ (mol)} \text{ échantillon} = n_{\text{H}^+}$

$$n_{\text{HO}^- \text{ restant}} = C \cdot V_{\text{eq}} = 0,1 \times V_{\text{eq}} = 0,1 \times 2,1 \cdot 10^{-3} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Ainsi on peut calculer la quantité d'acide éthanoïque présente avant titrage dans l'échantillon :

$$n_{AA \text{ échantillon}} = n_{\text{HO}^-} - n_{\text{HO}^- \text{ restant}} = 0,1 \times 0,03 - 2,1 \cdot 10^{-4} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La quantité d'ester formée dans cet échantillon est égal à la quantité initiale d'acide éthanoïque (calculé par proportionnalité entre le volume du mélange et celui prélevé) à laquelle on retire la quantité titrée dans l'échantillon :

$$n_{\text{ester échantillon}} = n_{AA \text{ disparu}} = n_{AAi} - n_{AA \text{ échantillon}} = 1,5 \times 0,5 / 266 - 2,8 \cdot 10^{-3} = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Enfin on ramène au volume du mélange initial par proportionnalité : $n_{\text{ester}} = 2,9 \cdot 10^{-5} \times 266 / 0,5 = 0,015 \text{ mol}$

Ceci revient à faire le calcul global:

$$n_{\text{ester}} = 1,5 + V_{\text{total}} / V_{\text{prel}} \times (V_{\text{eq}} \times C - V_{\text{HO}^-} \times C) = 1,5 + 266 / 0,5 \times (V_{\text{eq}} \times 0,1 - 30 \cdot 10^{-3} \times 0,1)$$

temps (min)	0	10	20	30	40	50	70	90	120
V_{eq} (mL)	2.1	9.8	15.9	18	19.4	19.8	19.9	19.9	20
$n_{\text{OH}^- \text{ restant échantillon}} = n_{\text{H}^+} + C \cdot V_{\text{eq}}$ (mmol)	0.21	0.98	1.59	1.8	1.94	1.98	1.99	1.99	2
$n_{AA} = n_{\text{OH}^-} - n_{\text{OH}^- \text{ restant}}$ échantillon (mmol)	2.79	2.02	1.41	1.2	1.06	1.02	1.01	1.01	1
$n_{\text{ester échantillon}} = n_{AA \text{ disparu}} = n_{AAi} - n_{AA}$ (mmol)	0.00295	0.80	1.41	1.62	1.76	1.80	1.81	1.81	1.82
nester = x (mol)	0.0157	0.425	0.749	0.861	0.935	0.956	0.962	0.962	0.967

46- $v = -\frac{1}{\nu} \frac{d[\text{réactif}]}{dt} = \frac{1}{\nu'} \frac{d[\text{produit}]}{dt}$, ν étant le nombre stœchiométrique du réactif ou du produit.

47- On a $v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]$ dans la première équation et $v = \frac{d[A]}{dt} = k_{-1} [B]$ dans la deuxième.

Ainsi $\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A] + k_{-1} [B]$

En remplaçant les concentrations par les quantités de matière divisées par le volume, et en simplifiant par ce Volume, on obtient (2) : $\frac{dn_A}{dt} = -k_1 n_A + k_{-1} n_B$

48-

A : $n_{A,i} - x = 1,5 - x$

B : x

$$-\frac{dx}{dt} = -k_1(n_{A,i} - x) + k_{-1}x$$

$$\frac{dx}{dt} = n_{A,i} k_1 - k_1 x - k_{-1} x$$

$$\frac{dx}{dt} = n_{A,i} k_1 + (-k_1 - k_{-1})x$$

49- $\frac{dx}{dt} = n_{A,i} k_1 + (-k_1 - k_{-1})x_e = 0$ car la vitesse est nulle à l'équilibre.

Ainsi $x_e = \frac{n_{A,i} k_1}{k_1 + k_{-1}}$

Solution de l'équation homogène : $x = K \cdot e^{-(k_1 + k_{-1})t}$

Solution particulière : $x = -\frac{n_{A,i} k_1}{-k_1 - k_{-1}} = \frac{n_{A,i} k_1}{k_1 + k_{-1}}$

Solution générale : $x = K \cdot e^{-(k_1 + k_{-1})t} + \frac{n_{A,i} k_1}{k_1 + k_{-1}}$

A t=0 on a x=0 donc $0 = K + \frac{n_{A,i} k_1}{k_1 + k_{-1}}$ et $K = -\frac{n_{A,i} k_1}{k_1 + k_{-1}}$

Donc : $x = \frac{n_{A,i} k_1}{k_1 + k_{-1}} (1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t}) = x_e (1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t})$

50- $K = \frac{n_{B,eq}}{n_{A,eq}} = \frac{x_e}{n_{A,i} - x_e} = \frac{\frac{n_{A,i} k_1}{k_1 + k_{-1}}}{n_{A,i} - \frac{n_{A,i} k_1}{k_1 + k_{-1}}} = \frac{\frac{k_1}{k_1 + k_{-1}}}{\frac{k_1 + k_{-1} - k_1}{k_1 + k_{-1}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = 4$ Donc $k_1 = 4 k_{-1}$

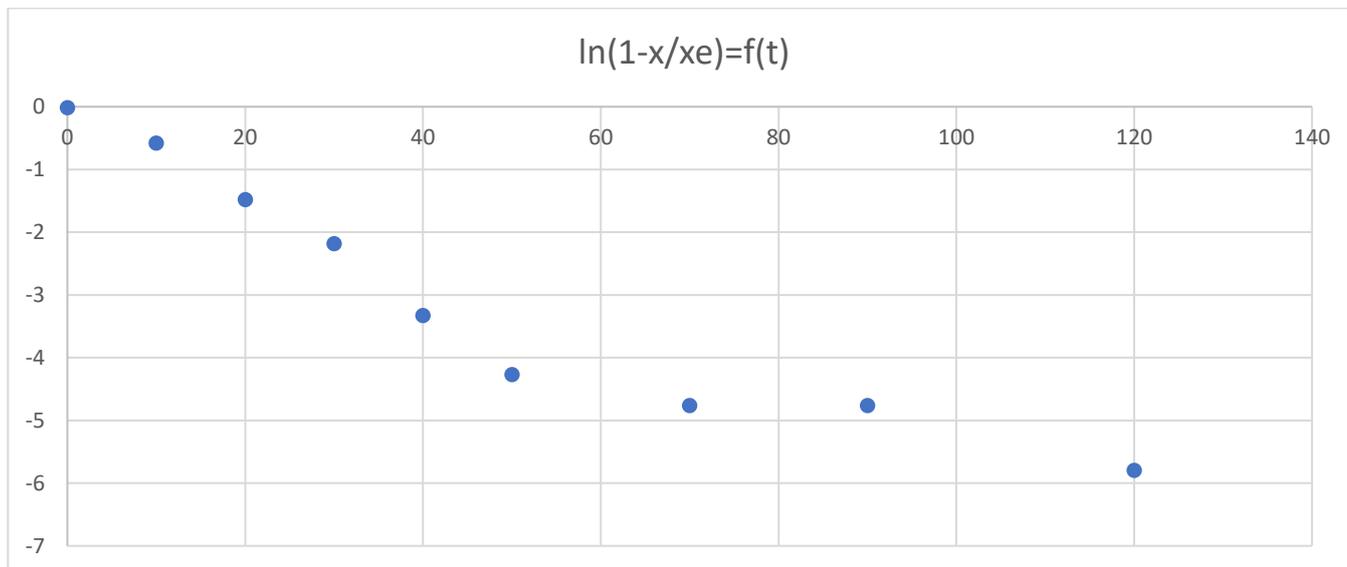
51- On applique la fonction ln à l'équation $x = x_e (1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t})$

$$\ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) = -(k_1 + k_{-1})t$$

Qui doit donner une fonction affine, si l'ordre est de 1.

Rendement 66% donc $x_e = 0,99$ mol (Q38)

temps (min)	0	10	20	30	40	50	70	90	120
nester = x	0.0157	0.425	0.749	0.861	0.935	0.956	0.962	0.962	0.967
ln(1-x/x _e)	-0.016	-0.576	-1.480	-2.18	-3.33	-4.27	-4.76	-4.76	-5.79



Pas de fonction affine : l'ordre 1 n'est pas vérifié.

2.2. Reproduire une synthèse naturelle

52- Catalyse enzymatique homogène puis hétérogène (car phases liquide et solide en présence).

53- *Incohérence avec l'axe de l'énoncé (v en $\text{mmol}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) – le jury en a tenu compte.*

Ici vitesses initiales pour un mélange équimolaire (100 mmol/L d'après le protocole) :

MsAcT libre : vitesse lue sur le graphe : $80 \text{ mmol}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} = 80 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

MsAcT fixe : vitesse lue sur le graphe : $260 \text{ mmol}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{min}^{-1} = 260 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

Vitesse initiale de la synthèse chimique précédente : $(0,4\text{mol}/0,266\text{L})/10\text{min}=0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

La catalyse enzymatique est beaucoup plus rapide, davantage quand les bactéries sont fixées sur gel.

54- Catalyse homogène, avec un excès d'alcool. Ainsi la vitesse est plus grande.

55- Utilisation d'eau au lieu d'un solvant organique, peu de chauffage pour accélérer la réaction, utilisation d'un catalyseur.

56- Seulement 30 minutes ont été nécessaires pour atteindre le taux de conversion maximal pour les systèmes de réaction de transestérification utilisant l'acétate de vinyle et l'anhydride acétique comme donneur d'acyle. Cependant, 4 h se sont écoulées pour le système de réaction utilisant l'acétate d'éthyle comme donneur d'acyle. Le taux de conversion est meilleur pour l'acétate de vinyle dans un temps court.

L'immobilisation de MsAcT à l'aide de gel améliore la sélectivité catalytique et le taux d'avancement final.

Il est préférable de choisir le protocole 2 avec l'acétate de vinyle.

Partie 3 - Les futurs nez et leur principe de fonctionnement : la méthode optique

3.1. Fibre optique et interférences :

57- C'est la diffraction qui permet à l'onde lumineuse de ne pas rester confinée dans le cœur de la fibre. Celle-ci n'est plus négligeable lorsque la dimension de la zone d'espace à travers laquelle l'onde se propage est de l'ordre de λ . Or, d'après l'échelle, le diamètre du cœur est d'environ $5\mu m$ c'est-à-dire 3λ environ.

58- La différence de phase entre les deux ondes est donnée par $\Delta\Phi = 2\pi f\Delta\tau$ où δ désigne la différence de chemin optique. Or, l'onde passant par le cœur parcourt un chemin optique n_1L et celle passant par la couronne parcourt un chemin optique n_2L . D'où $\Delta\Phi = 2\pi f\left(\frac{L(n_1-n_2)}{c}\right) = 2\pi f\left(\frac{L(n_1-n_2)}{c}\right) = 2\pi L\left(\frac{(n_1-n_2)}{\lambda}\right)$

Car $f=c/\lambda$

$$59- I(\lambda) \approx I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \left[\cos\left(\frac{2\pi(n_1-n_2)L}{\lambda}\right) \right] = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \left[\cos\left(\frac{2\pi(n_1-n_2)L}{\bar{\lambda}-\delta\lambda}\right) \right]$$

$$59- I(\lambda) \approx I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \left[\cos\left(\frac{2\pi(n_1-n_2)L}{\bar{\lambda}\left(1-\frac{\delta\lambda}{\bar{\lambda}}\right)}\right) \right]$$

Le développement limité de la fonction $\lambda \mapsto \frac{1}{\lambda}$ autour de $\lambda = \bar{\lambda}$ permet d'aboutir à :

$$I(\lambda) \approx I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \left[\cos\left(\frac{2\pi(n_1-n_2)L}{\bar{\lambda}^2} \delta\lambda + \frac{2\pi(n_1-n_2)L}{\bar{\lambda}}\right) \right]$$

Par identification : $\frac{2\pi(n_1-n_2)L}{\bar{\lambda}} = \Psi$ $I_m = I_1 + I_2$ et $C = \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2}$

60- On trouve que pour cette valeur de longueur d'onde, $\psi = 2\pi k$ et donc l'intensité mesurée s'exprime selon :

$$I(\lambda) \approx I_m \left[1 + C \cos\left(\frac{2\pi(n_1-n_2)L}{\bar{\lambda}^2} \delta\lambda\right) \right]$$

On accepte aussi d'autres expressions telles que:

$$I(\lambda) \approx I_m \left[1 + C \cos\left(\frac{2\pi(n_1-n_2)L}{\bar{\lambda}^2} \delta\lambda + 2\pi k\right) \right]$$

$$I(\lambda) \approx I_m \left[1 + C \cos\left(\frac{2\pi k^2}{(n_1-n_2)L} \delta\lambda + 2\pi k\right) \right]$$

61- Sans ammoniac, la position d'un minimum de $I(\lambda)$ vérifie $\cos\left(\frac{2\pi(n_1-n_2)L}{\bar{\lambda}^2} \delta\lambda\right) = -1$.

Or $\bar{\lambda} = \frac{(n_1-n_2)L}{k}$, donc $\cos\left(\frac{2\pi k}{\bar{\lambda}} \delta\lambda\right) = -1$ implique : $\exists n \in \mathbb{Z} \text{ tq } \frac{2\pi k}{\bar{\lambda}} \delta\lambda = \pi + 2n\pi$

Soit : $\delta\lambda = \frac{\bar{\lambda}}{2k} + n\frac{\bar{\lambda}}{k}$

Avec ammoniac, on note $\delta\lambda'$ le nouveau décalage.

Il faut résoudre $\cos\left(\frac{2\pi(n_1-n_2-\delta n)L}{\bar{\lambda}^2} \delta\lambda'\right) = -1$

Donc $\frac{2\pi k(n_1-n_2-\delta n)}{\bar{\lambda}} \delta\lambda' = \pi + 2n\pi$ soit $\frac{2\pi k}{\bar{\lambda}} \left(1 - \frac{\delta n}{n_1-n_2}\right) \delta\lambda' = \pi + 2n\pi$

Ainsi :
$$\delta\lambda' = \left(\frac{\bar{\lambda}}{2k} + n\frac{\bar{\lambda}}{k}\right) \times \frac{1}{1 - \frac{\delta n}{n_1-n_2}}$$

Donc :
$$\Delta\lambda = \delta\lambda - \delta\lambda' = \left(\frac{\bar{\lambda}}{2k} + n\frac{\bar{\lambda}}{k}\right) - \left(\frac{\bar{\lambda}}{2k} + n\frac{\bar{\lambda}}{k}\right) \times \frac{1}{1 - \frac{\delta n}{n_1-n_2}}$$

$$\Delta\lambda \cong \left(\frac{\bar{\lambda}}{2k} + n\frac{\bar{\lambda}}{k}\right) \left(1 - \left[1 + \frac{\delta n}{n_1-n_2}\right]\right)$$

$$\Delta\lambda \cong -\frac{\bar{\lambda}}{2k} \frac{\delta n}{n_1-n_2}$$

On peut aussi faire le calcul sans développement limité :

$$\Delta\lambda = \delta\lambda - \delta\lambda' = \left(\frac{\bar{\lambda}}{2k} + n\frac{\bar{\lambda}}{k}\right) - \left(\frac{\bar{\lambda}}{2k} + n\frac{\bar{\lambda}}{k}\right) \times \frac{n_1 - n_2}{n_1 - n_2 - \delta n}$$

$$\Delta\lambda = \left(\frac{\bar{\lambda}}{2k} + n\frac{\bar{\lambda}}{k}\right) \left(\frac{n_1 - n_2 - \delta n}{n_1 - n_2 - \delta n} - \frac{n_1 - n_2}{n_1 - n_2 - \delta n}\right)$$

$$\Delta\lambda \cong \left(\frac{\bar{\lambda}}{2k} + n\frac{\bar{\lambda}}{k}\right) \left[-\frac{\delta n}{n_1 - n_2}\right]$$

Soit pour le premier minimum $n = 0$: $\Delta\lambda = -\frac{\bar{\lambda}}{2k} \frac{\delta n}{n_1 - n_2}$

Remarque : Erreur de signe dans l'énoncé. Les élèves auront probablement posé $\Delta\lambda = \delta\lambda' - \delta\lambda$.

62- $\Delta\lambda = -\frac{\bar{\lambda}}{2k} \frac{\delta n}{n_1 - n_2}$ et $\bar{\lambda} = \frac{(n_1 - n_2)L}{k}$ donc $\delta n = -\frac{2k^2 \Delta\lambda}{L}$

Remarque : Erreur de signe dans l'énoncé, le jury en a tenu compte.

63- Cette concentration correspond à $\Delta\lambda = 2000 \text{ pm}$.

On trouve graphiquement que $\Delta\lambda = 2.0 \times 10^{-9} \text{ m}$ et donc $\delta n = 2.0 \times 10^{-7}$.

Les méthodes interférentielles permettent la mesure de variation extrêmement faible de distance ou d'indice optique. C'est ce qui rend ce dispositif si sensible à de très faibles concentrations en ammoniac.

64- Cette méthode est adaptée pour détecter des concentrations en ammoniac mille fois plus faibles que celles concernant l'insuffisance rénale.

Soit le candidat précise qu'il faut diluer d'un facteur mille / augmenter très progressivement la pression partielle en haleine pour mesurer un tel déphasage, et dans ce cas, la technique est applicable.

Soit le candidat met en avant que deux sinus soient identiques à 2π près et qu'on ne peut pas "simplement" utiliser ce dispositif pour mesurer une telle concentration. Donc cette méthode n'est pas directement applicable pour détecter une insuffisance rénale.

3.2. Prisme et réflexion totale :

65- $n_1 \sin(i_1) = n_2 \sin(i_2)$

66- Lorsque $i_1 = i_{lim}$ on trouve $i_2 = \frac{\pi}{2}$.

67- Si $i_1 > i_{lim}$, la relation de Snell-Descartes ne peut plus être satisfaite car $\sin(i_2) > 1$. On aboutit à une contradiction mathématique et il ne peut y avoir de rayon réfracté dans le cadre de ce modèle.

68- La relation (4) donne $n_1 \sin(i_1) = n_2 \sin(i_2) + n_1 \lambda_1 \frac{2\pi}{\lambda_p}$

Le terme $\lambda_1 k_p$ étant positif, il « diminue » l'angle d'incidence de façon à pouvoir écrire :

$$n_1 \sin(i_{1,eff}) = n_2 \sin(i_2)$$

Où $\sin(i_{1,eff}) = \sin(i_1) - 2\pi \frac{\lambda_1}{\lambda_p} < \sin(i_1)$. Ainsi, même dans le cas $i_1 > i_{lim}$ il est possible d'obtenir un rayon réfracté.

69- La relation entre angle d'incidence effectif et plasmon de surface dépend de la longueur d'onde :

$$\sin(i_{1,eff}) = \sin(\theta_w) - 2\pi \frac{\lambda_1}{\lambda_p}$$

Ainsi, à θ_w et λ_p fixés, seules certaines longueurs d'ondes permettront de vérifier $\sin(i_{1,eff}) < \frac{n_2}{n_1}$ qui est la condition d'existence d'un rayon réfracté. Le filtre permet de ne garder que ces longueurs d'ondes.

On peut aussi penser au caractère dispersif du prisme et donc de ne garder qu'une seule valeur d'indice optique : $\frac{n_2(\lambda)}{n_1(\lambda)} = cste$.

70- Si le coefficient de réflexion augmente alors que $\theta_w > i_{lim}$, cela signifie que l'intensité du rayon réfracté diminue. Or, plus cette intensité est grande, plus le nombre de plasmon de surface ayant permis la réfraction est

grande. Donc l'augmentation de la réflectivité est une indication que le nombre de plasmons de surface excités a diminué. Comme cette augmentation semble proportionnelle à la pression partielle du gaz, il est possible de supposer que la présence de celui-ci diminue la probabilité d'excitation d'un plasmon de surface.