

## Semaine 3 du 10/06/24 au 14/06/24

### Révisions : Conduction thermique + thermodynamique statistique + mécanique quantique + électrochimie

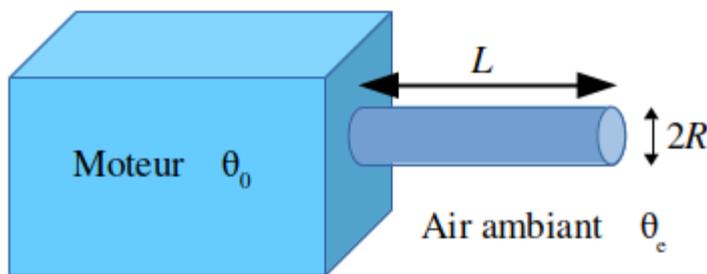
Lundi 10/06/24, Jeudi 13/06/24, Vendredi 14/06/24

### Conduction thermique :

#### S3ex1 – CCINP 2023 – Weulersse

#### Refroidissement d'un moteur

Un moteur électrique s'échauffe pour diverses raisons qui ne sont pas le sujet de cet exercice (effet Joule, entre autres). Il produit une puissance thermique  $P = 40 \text{ W}$ . On souhaite limiter sa température (supposée uniforme) à la valeur  $\theta_0$ .



On équipe le moteur d'ailettes de refroidissement (une seule est représentée sur la figure ci-dessus).

Une ailette est un cylindre plein, homogène, de longueur  $L$  et de rayon  $R$ , constituée d'un matériau métallique de conductivité thermique  $\lambda$  élevée. Cette ailette est en contact thermique avec le moteur, et avec l'air extérieur, dont la température est notée  $\theta_e$ .

On rappelle la loi de Newton donnant les pertes surfaciques :  $\varphi_S = h(\theta_S - \theta_e)$

Données :

- Longueur de l'ailette  $L = 20 \text{ cm}$
  - Rayon de l'ailette  $R = 2 \text{ mm}$
  - Conductivité thermique de l'ailette  $\lambda = 50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
  - Coefficient  $h = 10 \text{ uSI}$
  - $\theta_0 = 60 \text{ }^\circ\text{C}$
- 1) Quelle est l'unité de  $\varphi_S$  ? Celle de  $h$  ? Que représente  $\theta_S$  ?
  - 2) Combien faut-il d'ailettes pour refroidir le moteur ?
  - 3) Sur quels paramètres pourrait-on jouer, et comment, pour améliorer le refroidissement ?

#### S3ex2 - Mines-Télécom 2023 – Hector Blanco

#### Boule radioactive

On considère une boule radioactive de rayon  $a$ , de conductivité thermique  $\lambda_1$ , plongée dans un grand volume de liquide de conductivité thermique  $\lambda_2$ . La boule dégage une puissance volumique  $p$  supposée uniforme sur toute la boule. Très loin dans le liquide la température est  $T_0$ . On se place en régime stationnaire et on néglige les échanges par convection.

Déterminer la température au centre de la boule.

### S3ex3 - Mines-Ponts

QC : Système à deux niveaux d'énergie  $\pm\varepsilon$  en contact avec un thermostat de température  $T$ .

#### Exercice :

Un cylindre infini de rayon  $a$  est maintenu à la température  $T_0 = -50^\circ\text{C}$ .

Il est plongé dans un volume infini d'eau à la température  $T_S = 0^\circ\text{C}$ .

Déterminer l'équation différentielle vérifiée par  $r(t)$  le rayon du cylindre de glace.

Données :  $a = 1 \text{ cm}$  ; enthalpie massique de fusion de la glace  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 333,55 \text{ kJ.kg}^{-1}$ .

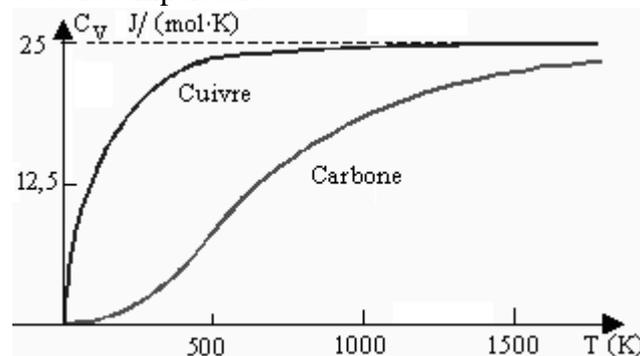
## Thermodynamique statistique :

### S3ex4 - Centrale 2023 Physique-Chimie 1 – Raphaël Rigault

#### Modèle de solide cristallin

Dans le modèle d'Einstein on suppose qu'un échantillon de  $N$  atomes de solide cristallin se comporte comme  $3N$  oscillateurs harmoniques de même pulsation  $\omega$  donc d'énergie  $\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$  avec  $n \in \mathbb{N}$ . On suppose le solide en équilibre thermique à la température  $T$ . (« L'introduction sur les oscillateurs était plus longue, rendant la compréhension de l'exercice plus complexe »)

- 1) Donner sans calcul les limites haute et basse température de l'énergie moyenne d'un oscillateur.
- 2) Exprimer l'énergie moyenne d'un oscillateur.
- 3) Etablir les expressions limites en haute et basse température.
- 4) On donne ci-dessous la courbe des variations de la capacité thermique molaire du cuivre et du carbone avec la température.



Etudier les limites haute et basse température de  $C_v$  et commenter les courbes.

## S3ex5 - Mines-Ponts

QC : sur les plasmas dilués.

### Exercice :

On s'intéresse à un astre liquide à l'équilibre mécanique, de centre O de rayon R et de masse volumique  $\rho(r)$ .

On utilise le modèle de pression suivant  $P(r) = C * [\rho(r)]^2$  avec  $C > 0$ .

- 1) Montrer que  $\rho(r)$  vérifie l'équation suivante :  $r * \rho''(r) + 2 * \rho'(r) + 2 * \pi * (G/C) * r * \rho(r) = 0$
- 2) En posant  $f(r) = r * \rho(r)$ , résoudre l'équation. Tracer l'allure de  $\rho(r)$ , de  $P(r)$ . Commenter.
- 3) En faisant l'approximation gaz parfait, en déduire le profil de température. Commenter.

Questions pendant l'oral :

- Expliciter l'analogie entre le théorème de Gauss gravitationnel et le théorème de Gauss en électrostatique.
- Ordre de grandeur de la température à la surface et au centre du soleil.
- Forme de  $P(r)$  dans l'hypothèse atmosphère isotherme.

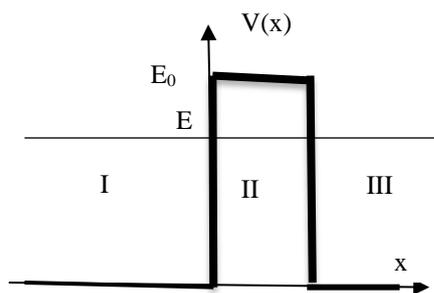
## Mécanique quantique :

### S3ex6 – CCINP

#### Ex 2 : Effet Tunnel

On considère une source qui émet des objets physiques d'énergie  $E$  avec un débit  $q = 10^{+5} \text{ s}^{-1}$  dans le sens des  $x$  croissants. Les objets font face en  $x = 0$  à une barrière de potentiel d'énergie  $E_0 > E$  et de longueur  $L$ . On sépare l'espace en trois régions I, II et III.

On caractérise l'objet par sa fonction d'onde dans chacune des régions qui doit vérifier l'équation de Schrödinger :  $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(\mathbf{M}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\mathbf{M}, t) + V(\mathbf{M}, t) \Psi(\mathbf{M}, t)$  avec  $V$  l'énergie potentielle.



- 1) Dans quelle(s) zone(s) une particule classique ne peut-elle pas se retrouver ? Pourquoi ?
- 2) On considère la fonction d'onde sous la forme  $\Psi(\mathbf{M}, t) = \varphi(\mathbf{M}) e^{-iEt/\hbar}$ . Quelle est l'équation vérifiée par  $\varphi(\mathbf{M})$  ?
- 3) On donne les solutions dans les trois régions :
 
$$\varphi_I(x) = A_1 e^{ikx} + A'_1 e^{-ikx}$$

$$\varphi_{II}(x) = A_2 e^{\alpha x} + A'_2 e^{-\alpha x}$$

$$\varphi_{III}(x) = A_3 e^{ikx} + A'_3 e^{-ikx}$$
 Quelle constante est nulle ? Exprimer  $k$  et  $\alpha$  en fonction de  $E$ ,  $E_0$ ,  $m$  et  $\hbar$ .
- 4) On donne le coefficient de transmission  $T \approx 16 \frac{E}{E_0} \left(1 - \frac{E}{E_0}\right) e^{-2\alpha L}$ .  
Que vaut  $E_0$  si  $T = 0,04\%$ ,  $E = 5 \text{ eV}$ ,  $e^{-2\alpha L} = 10^{-4}$  ?
- 5) Avec quel débit les objets traversent-ils la barrière de potentiel ?

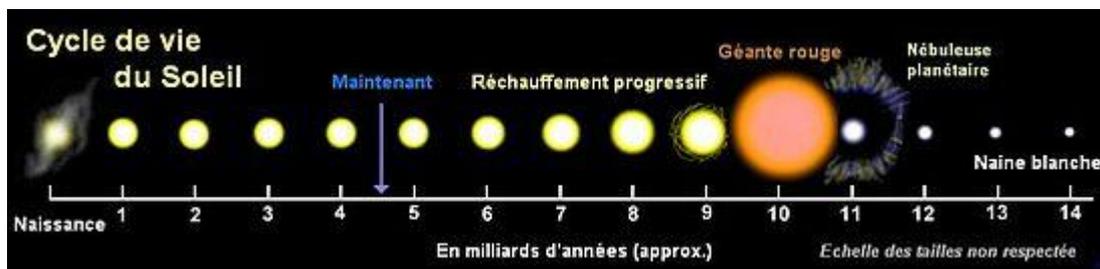
## S3ex7 – Centrale 2023 Physique-Chimie 2 – Nicodème Gorge

### Etude d'une naine blanche non relativiste

Introduction wikipédia sur les naines blanches :

Les naines blanches constitueraient la forme résiduelle en fin de vie des étoiles de la séquence principale dont la masse est comprise entre 0,07 à 10 masses solaires ( $M_{\odot}$ ), et qui n'ont pas explosé en supernova. À la fin de leur vie, ces étoiles ont fusionné la plus grande partie de leur hydrogène en hélium. Privées de combustible, elles s'effondrent sur elles-mêmes sous l'effet de la gravitation. La pression et la température du cœur augmentant, la fusion de l'hélium commence, produisant des éléments plus lourds et en particulier le carbone. Cette énergie nouvelle fait gonfler l'étoile, qui devient alors une géante rouge.

Cependant, l'hélium est très rapidement consommé ; lorsque la fusion de l'hélium se termine, la contraction de l'étoile reprend. Sa faible masse ne permettant pas d'atteindre des températures et des pressions suffisantes pour démarrer la fusion du carbone, le cœur s'effondre en une naine blanche, tandis que les couches externes de l'étoile rebondissent violemment sur cette surface solide et sont projetées dans l'espace sous forme de nébuleuse planétaire. Le résultat de ce processus est donc une naine blanche très chaude entourée d'un nuage de gaz composé essentiellement de l'hydrogène et de l'hélium (et d'un peu de carbone) non consommés lors de la fusion.



Le cycle de vie du Soleil.

On étudie une naine blanche qui a les caractéristiques suivantes :

- Masse  $M_B = 2,8 \cdot 10^{31}$  kg
- Rayon  $R_B = 6400$  km
- Température de surface  $T_B = 10^7$  K

On donne :

- La masse d'un électron :  $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$  kg
- La masse d'un nucléon :  $m = 1,67 \cdot 10^{-27}$  kg
- La constante de Planck :  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  m<sup>2</sup> kg s<sup>-1</sup>
- La constante de Boltzmann  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>

- 1) On suppose que cette naine blanche est essentiellement constituée d'hélium donc, par neutralité, la quantité  $N$  d'électrons est égale à la quantité de protons et à celle de neutrons. Calculer  $N$  et la densité volumique d'électrons  $\rho_e$ .
- 2) On suppose qu'un électron est confiné dans une boîte cubique d'arête  $L$ .

Soit  $\psi(x, y, z), t = \varphi(x, y, z) \cdot e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$  la fonction d'onde de l'électron.

- a) Calculer  $L$  pour que le volume de la boîte soit le même que celui de la naine blanche.
- b) On donne l'équation de Schrödinger :  $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}(M, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(M, t) + V(M, t) \cdot \Psi(M, t)$   
En déduire l'équation de Schrödinger indépendante du temps.
- c) Montrer que les solutions sont de la forme  $\varphi(x, y, z) = A \cdot \sin(k_x x) \cdot \sin(k_y y) \cdot \sin(k_z z)$
- d) Exprimer  $k_x, k_y,$  et  $k_z$  en fonction (entre autres) de trois nombres quantiques entiers  $n, p$  et  $q$ . Puis déterminer la constante  $A$ .
- e) Exprimer l'énergie de l'électron dans cet état en fonction (entre autres) des trois nombres quantiques.
- f) Le niveau d'énergie fondamental est-il dégénéré ? Donner son expression.
- g) Le premier niveau excité est-il dégénéré ? Quelle est l'énergie de transition entre le fondamental et ce premier niveau excité ? Proposer une température associée et commenter.

- 3) Quatre autres questions sur le caractère relativiste des particules.
- 4) Régression linéaire avec programme python déjà écrit.

# Electrochimie :

## S3ex8 - CCINP

### Ex 1 : Nickelage d'une pièce de métal

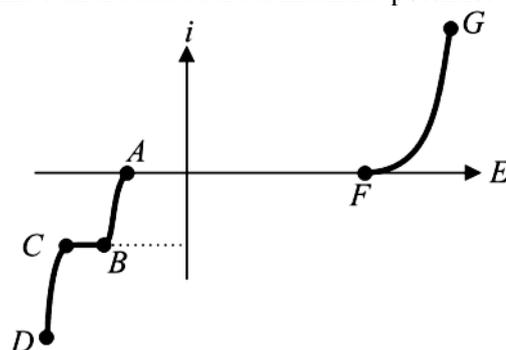
Le nickel est un métal de couleur gris-blanc à reflets jaunes. Présent dans le manteau terrestre essentiellement sous forme de sulfures, oxydes ou silicates ; il est exploité depuis des siècles pour la fabrication d'armes et de monnaie. Il a été isolé en 1751 par le chimiste Axel Frederik Cronstedt. Sa haute résistance à la corrosion et à l'usure, son pouvoir lubrifiant et la régularité de l'épaisseur des dépôts le font vite adopter dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique, du nucléaire...

L'activité industrielle autour de ce produit est des plus importantes et la consommation de nickel électrolytique est beaucoup plus élevée que celle des métaux utilisés dans d'autres procédés de dépôts tels que le zinc, le cuivre ou le chrome.



On se propose ici de recouvrir d'une couche mince de nickel, une électrode de fer. On réalise pour cela l'électrolyse d'une solution de sulfate de nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), de concentration égale à  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  et de  $\text{pH} = 5$ . L'autre électrode est une électrode de platine, inattaquable. On utilise un générateur de tension de f.e.m. e.

- 1) Identifier les réactions rédox susceptibles de se produire à l'anode et à la cathode.
- 2) Faire un schéma de l'électrolyseur faisant clairement apparaître l'anode, la cathode et le générateur de tension dont on indiquera la polarité, par le fléchage de la f.e.m. e. On précisera aussi le sens de circulation du courant électrique et celui des électrons.
- 3) D'un point de vue purement thermodynamique quelle différence de potentiel minimale doit imposer le générateur pour amorcer l'électrolyse souhaitée ?
- 4) En pratique, pour un courant de 1,8 A, il faut ajouter des surtensions anodique et cathodique respectivement égales à 0,6 V et - 0,1 V en plus d'une surtension notée  $U_r = 0,15 \text{ V}$ .
  - a) A quoi peut correspondre la surtension  $U_r$  ?
  - b) Quelle est alors la tension délivrée par le générateur ?
- 5) En considérant le rendement faradique égal à 100 %, quelle masse de nickel peut-on déposer en une heure avec ce courant de 1,8 A ?
- 6) En réalité, la masse déposée est de 1,75 g. Quelle est la raison de la différence observée ?
- 7) La figure ci-dessous donne l'allure des courbes intensité-potential obtenues expérimentalement.



- a) Associer à chacune des parties AB, CD et FG une demi-équation rédox. Que représente BC ?
- b) Pour améliorer ce rendement, préconisez-vous de légèrement augmenter ou diminuer la tension délivrée par le générateur ?

#### Données :

Constante de Faraday :  $1 \text{ Faraday} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$

$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,000 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}_{\text{ESH}}$  ;  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = - 0,23 \text{ V}_{\text{ESH}}$ .

On assimilera  $(RT/F) \ln(x)$  à  $0,06 \cdot \log(x)$

Masse molaire du nickel :  $58,7 \text{ g.mol}^{-1}$ .

## S3ex9 - CCINP

### Ex 2 : Corrosion de la statue de la Liberté

La statue de la liberté à New-York, soumise à la pluie et aux embruns, a présenté une corrosion au niveau de sa charpente en acier. Cet exercice se propose de modéliser ce phénomène.

On utilise une solution A à 3% en masse de chlorure de sodium. Deux béchers séparés, 1 et 2, contiennent tous les deux la solution A. On relie les solutions par un pont salin (filtre imbibé de solution de chlorure de sodium). Dans chaque bécher est plongée une lame de fer et les deux lames sont reliées à un voltmètre de grande résistance interne. Dans le bécher 1 on fait barboter du dioxygène (pression 1 bar). On constate l'apparition d'une différence de potentiel d'environ 1,0 V, le pôle positif étant la lame de fer plongée dans le bécher 1.



- 1) Faire un schéma de l'expérience et interpréter le fonctionnement de la pile : réactions aux électrodes, équation-bilan, sens du courant électrique extérieur et modes de transfert des charges en solution.
- 2) Tracer schématiquement les courbes intensité-potential permettant de comprendre le fonctionnement de cette pile et faisant apparaître le courant de corrosion.
- 3) Comment expliquer la différence entre la force électromotrice mesurée expérimentalement et celle prévue théoriquement ? On prendra  $pH = 7$  et concentration en  $[Fe^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

Données :

Surtensions sur fer :  $(O_{2(g)}|H_2O(l)) \eta_c = -0,5 \text{ V}$  ;  $(Fe^{2+}|Fe_{(s)})$  rapide.

$E^\circ(O_{2(g)}|H_2O(l)) = 1,23 \text{ V}$  ;

$E^\circ(Fe^{2+}|Fe_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$

**Réponses :****S3ex1 : CCINP 2023 – Romain Weulersse – Refroidissement d'un moteur**

- 1) C'est du cours
- 2) Calculer  $\theta_s(x)$  puis le flux évacué par une ailette  $\phi = \pi R \sqrt{2h\lambda R} (\theta_0 - \theta_e)$ . Nombre d'ailettes  $\frac{P}{\phi} = 113$

**S3ex2 - Mines-Télécom 2023 – Hector Blanco - Boule radioactive**

Etablir les équations différentielles vérifiées par la température dans la boule et dans le fluide. Appliquer la condition aux limites sur la température à l'infini et la continuité en  $r = a$  de la température et du flux thermique.  $T(0) = T_0 + \frac{pa^2}{3} \left( \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{2\lambda_1} \right)$

**S3ex3 - Mines-Ponts – Cylindre qui gèle**

Appliquer le premier principe à la tranche d'eau qui gèle entre T et T+dT :  $\frac{dr}{dt} = \frac{\lambda(T_s - T_0)}{\rho_{eau} \Delta fus H^o} \cdot \frac{1}{r \cdot \ln\left(\frac{r}{a}\right)}$

**S3ex4 - Centrale 2023 Physique-Chimie 1 – Raphaël Rigault - Modèle de solide cristallin**

- 1)  $\lim_{T \rightarrow 0} \langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{2}$  et  $\lim_{T \rightarrow +\infty} \langle \varepsilon \rangle = +\infty$  à justifier sans calcul
- 2)  $\langle \varepsilon \rangle = \sum_n p_n \varepsilon_n = \frac{\sum_{n=1}^{+\infty} \varepsilon_n e^{-\beta \varepsilon_n}}{Z} = -\frac{d(\ln(Z))}{d\beta}$  avec  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  et  $Z = \sum_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right) = \frac{1}{2 \operatorname{sh}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}$  ;  $\langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} \operatorname{coth}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)$
- 3)  $\lim_{T \rightarrow 0} \langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{2}$  et  $\lim_{T \rightarrow +\infty} \langle \varepsilon \rangle = +\infty$
- 4)  $c_{v,molaire} = 3N_A \frac{d\langle \varepsilon \rangle}{dT} = 3N_A \frac{(\hbar\omega)^2}{4k_B T^2} \frac{1}{\left(\operatorname{sh}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right)^2}$   $\lim_{T \rightarrow 0} c_{v,molaire} = 0$  et  $\lim_{T \rightarrow +\infty} c_{v,molaire} = 3R = 24,9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Commenter et les courbes et faire le lien avec la loi de Dulong et Petit.

**S3ex5 - Mines-Ponts – Modèle d'astre liquide**

- 1) Appliquer l'équation de la statique des fluides et le théorème de Gauss gravitationnel.
- 2)  $\rho(r) = \rho(0) \cdot \operatorname{sinc}\left(\sqrt{\frac{2\pi G}{c}} r\right)$  et  $P(r) = P(0) \left(\operatorname{sinc}\left(\sqrt{\frac{2\pi G}{c}} r\right)\right)^2$
- 3) Pour un GP,  $T(r) = T(0) \cdot \operatorname{sinc}\left(\sqrt{\frac{2\pi G}{c}} r\right)$

**S3ex6 – CCINP - Effet Tunnel**

- 1) La particule classique ne peut pas se trouver dans la zone II car...
- 2) C'est du cours
- 3)  $A'_3 = 0$  car... ;  $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$  ;  $\alpha = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_0 - E)}$
- 4)  $E_0 = 10 \text{ eV}$
- 5) Débit de traversée  $q_t = T \cdot q = 40 \text{ s}^{-1}$

**S3ex7 – Centrale 2023 Physique-Chimie 2 – Nicodème Gorge - Etude d'une naine blanche non relativiste**

- 1) Nombre d'électrons  $N = \frac{M_B}{2m} = 8,4 \cdot 10^{57}$  et densité d'électrons  $\rho_e = \frac{3M_B}{8\pi m R_B^3} = 7,6 \cdot 10^{36} \text{ e}^- / \text{m}^3$
  - 2) a)  $L = \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}} R_B = 10,3 \cdot 10^3 \text{ km}$       b) Cours      c) Il faut séparer les variables et appliquer les CAL
  - d)  $k_x = n \frac{\pi}{L}$ ,  $k_y = p \frac{\pi}{L}$ ,  $k_z = q \frac{\pi}{L}$  avec n, p et q entiers positifs non nuls et par normalisation  $A = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2}$
  - e)  $E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e L} (n^2 + p^2 + q^2)$       f) Niveau fondamental (1,1,1) non dégénéré  $E_0 = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2m_e L}$
  - g) Premier niveau excité (2,1,1) ou (1,2,1) ou (1,1,2) dégénéré  $E_1 = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{m_e L}$   
Energie de transition  $E_t = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2m_e L}$ . Température associée  $T_t = \frac{E_t}{k_B} = 1,2 \cdot 10^{-28} \text{ K}$ .
- Conclure sur la nécessité ou non d'un traitement quantique de la naine blanche.

**S3ex8 - CCINP - Nickelage d'une pièce de métal**

- 3)  $U_{min} = E\left(\frac{O_2}{H_2O}\right) - E\left(\frac{Ni^{2+}}{Ni}\right) = 1,16 \text{ V}$
- 4) Le générateur doit fournir  $U = U_{min} + \eta_a - \eta_c + U_r = 2,01 \text{ V}$
- 5) En une heure on dépose la masse de nickel :  $\Delta m = \frac{M(Ni) i \Delta t}{2F} = 1,97 \text{ g}$
- 6) La différence est due à la réaction parasite d'oxydation de l'hydrogène.
- 7) Ecrire les demi-équations électroniques sur les branches...

**S3ex9 – CCINP - Corrosion de la statue de la Liberté**

- 1)  $O_2 + 4 H_2O + 2 Fe = 2 Fe^{2+} + 4 OH^-$
- 2) Tracé i-E après calcul des potentiels de Nernst
- 3) La thermo prévoit  $e_{pile} = 1,43 \text{ V}$ . On mesure  $e_{pile, exp} = 1 \text{ V}$ . Expliquer la différence.