

Contenu :

Ex 1 : Du trioxyde d'uranium au tétrafluorure d'uranium	1
<i>Thermochimie</i>	
Ex 2 : Séparation de charges dans un plasma à une dimension.....	4
<i>Electrostatique</i>	
Ex 3 : Nanoparticules d'or.....	5

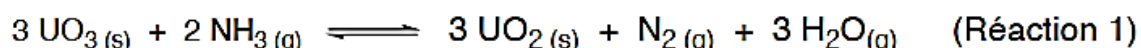
Ex 1 : Du trioxyde d'uranium au tétrafluorure d'uranium

Réduction du trioxyde d'uranium en dioxyde d'uranium

Le dioxyde d'uranium est le plus souvent obtenu par réduction du trioxyde d'uranium via l'action d'un gaz réducteur comme le dihydrogène ou l'ammoniac ou via l'action d'un solide réducteur comme le carbone.

Réduction du trioxyde d'uranium par l'ammoniac

Le trioxyde d'uranium est réduit en dioxyde d'uranium par l'ammoniac selon la réaction :



Q14- Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ$ à 298 K pour cette réaction de réduction. A l'aide d'un raisonnement permettant d'établir le sens de variation de la constante d'équilibre thermodynamique K_1° de la réaction avec la température, indiquer si la formation de UO_2 est favorisée à haute ou basse température.

Q15- Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_1^\circ$ à 298 K.

Q16- En supposant que $\Delta_r H_1^\circ$ et $\Delta_r S_1^\circ$ sont indépendants de la température, déterminer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_1^\circ(T)$.

Q17- Calculer la constante d'équilibre K_1° à 900 K. Conclure.

Réduction du trioxyde d'uranium par le carbone solide

Dans le cas de la réduction du trioxyde d'uranium par le carbone solide, la réaction se produit grâce à la mise en contact des poudres des solides des deux phases. Le déroulement de la réaction va alors dépendre fortement de la qualité du mélange. Afin de mieux comprendre et contrôler les phénomènes mis en jeu au cours de la carboréduction, des études ont été réalisées sur l'effet d'un broyage du mélange des deux poudres par une analyse thermogravimétrique (Figure 3), technique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température (pour une température variant de la température ambiante à 900 °C dans notre cas).²

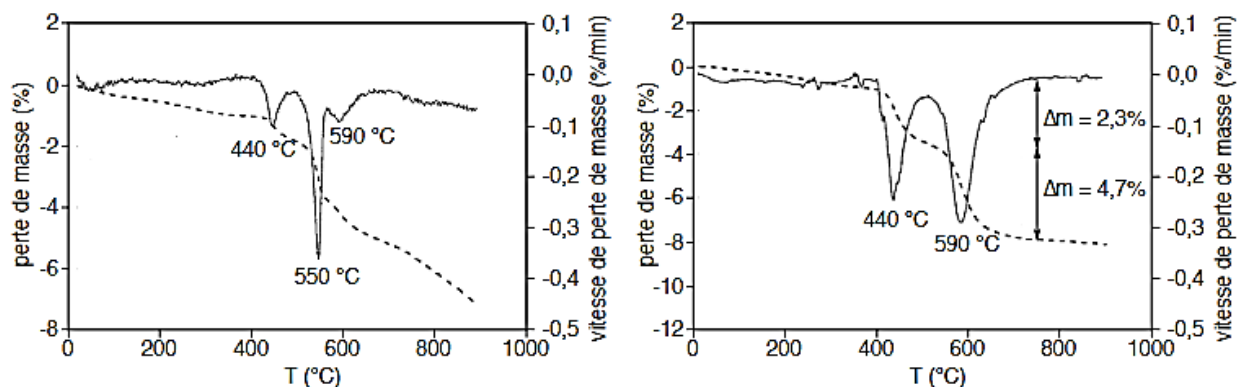
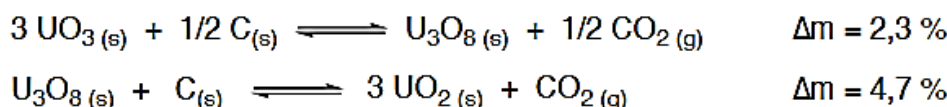


Figure 3. Courbes de perte de masse (pointillés) et vitesse de perte de masse (trait plein) pour le mélange non broyé (gauche) et broyé (droite).²

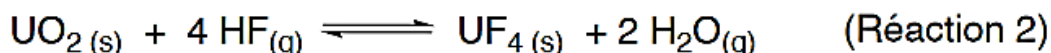
D'après les calculs de perte de masse théorique et compte tenu de la stœchiométrie UO_3/C du mélange, les pics de perte de masse situés à 440 °C et 590 °C sont attribués aux deux transformations suivantes (les pertes de masses étant données pour le mélange broyé) :



Q18- A l'aide de la Figure 3, expliquer si le broyage du mélange solide favorise la formation du dioxyde d'uranium et proposer une interprétation possible.

Obtention du tétrafluorure d'uranium

Le dioxyde d'uranium est transformé en tétrafluorure d'uranium au cours d'une hydrofluoruration par voie sèche selon la réaction 2 :



Cet équilibre a été étudié sous une pression de 1 bar en faisant passer du fluorure d'hydrogène gazeux sur du dioxyde d'uranium solide. Le rapport des pressions partielles à l'équilibre $x = \frac{P_{\text{HF}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ est égal à 10^{-2} dans le gaz sortant à 200 °C.

Q19- En déduire la constante d'équilibre thermodynamique K_2° de la réaction à cette température.

Annexe 1. Constantes usuelles et approximations de calculs.

Constante d'Avogadro : $N_A \approx 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R \approx 8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On considèrera : $\frac{4}{\sqrt{3}} \approx 2,3$; $\ln x \approx 2,3$ et $\frac{RT}{F} \times \ln x \approx 0,06 \times \log x$ à 298 K ; $\pi \approx 3$; $110^3 \approx 1,3.10^6$; $120^3 \approx 1,7.10^6$; $530^3 \approx 150.10^6$.

Annexe 2. Principaux isotopes de l'uranium et abondances naturelles et masse molaires.

$^{238}_{92}\text{U}$ (99,27%), $^{235}_{92}\text{U}$ (0,72%), et $^{234}_{92}\text{U}$ (0,005%).

Masse molaire de l'oxygène $^{16}_8\text{O}$: $16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

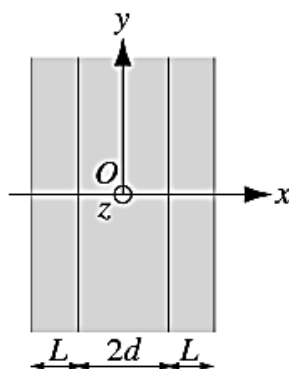
Annexe 6. Données thermodynamiques (considérées indépendantes de la température).

Espèce	N_2 (g)	NH_3 (g)	HF (g)	H_2O (g)	UO_2 (s)	UO_3 (s)	UF_4 (s)
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0	-47	-270	-240	- 1100	- 1200	- 1900
S_m° ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	190	190	170	190	80	100	150

Ex 2 : Séparation de charges dans un plasma à une dimension

Un plasma est un milieu gazeux ionisé dans lequel la répartition des charges négatives (principalement des électrons) et des charges positives (les cations) satisfait approximativement la neutralité électrique. Une éventuelle séparation des charges positives et négatives fait en effet naître un champ électrique qui tend à la faire disparaître. Dans cet exercice, on examine ce champ électrique et on introduit la longueur de Debye qui caractérise la séparation des charges due à l'agitation thermique des charges du plasma.

Pour simplifier, on considère le plasma comme un milieu continu à une dimension constitué de cations mono-chargés immobiles et d'électrons en agitation thermique à la température T . Les cations sont uniformément répartis, en concentration n , entre deux plans parallèles infinis distants de $2d$. Les électrons, en même nombre global que les cations, sont uniformément répartis dans un volume qui englobe celui qu'occupent les cations et a une épaisseur supplémentaire L de chaque côté (voir figure ci-dessous). On repère un point M de l'espace par ses coordonnées cartésiennes dans le repère $(Oxyz)$ dont l'origine est sur le plan médian de la distribution et l'axe Ox est normal aux plans limitant les distributions de charges.



1. Indiquer les propriétés de symétrie de la distribution de charges et leurs conséquences sur le champ électrique et le potentiel créés en tout point de l'espace.
2.
 - a. Déterminer le champ électrique $\vec{E}_c$ créé en tout point de l'espace par les cations.
 - b. En déduire le potentiel électrostatique V_c correspondant en choisissant $V_c(x = 0) = 0$.
 - c. Représenter graphiquement les variations du champ et du potentiel.
3.
 - a. Déterminer le champ $\vec{E}_e$ et le potentiel V_e créés en tout point de l'espace par les électrons.
 - b. En déduire une représentation graphique du champ E et du potentiel V créés par l'ensemble du plasma.
 - c. Calculer la variation d'énergie potentielle d'un électron du plasma se déplaçant entre les abscisses $x = d$ et $x = d + L$.
4.
 - a. En admettant que la barrière d'énergie potentielle qui vient d'être mise en évidence est de l'ordre de l'énergie cinétique moyenne d'agitation thermique $\frac{1}{2}k_B T$, k_B étant la constante de Boltzmann, et que $L \ll d$, estimer la longueur L appelée longueur de Debye.
 - b. Commenter la variation de L avec la densité n du plasma et la température T des électrons.
 - c. Application numérique : calculer L pour $n = 10^6$ ou 10^{14} cations par cm^3 et $T = 300$ ou 10^8 K.

Ex 3 : Nanoparticules d'or

Questions 1 à 7 et question 12 (thermochimie)

Questions 13 à 22 (transferts thermiques)

— Introduction¹ —

Les nanoparticules sont des objets dont les trois dimensions sont inférieures à 100 nm. Ces nano-objets se situent donc au confluent des échelles macroscopique (matériaux massifs) et moléculaire (ou atomistique). D'un point de vue fondamental, l'étude des nanoparticules apparaît essentielle afin d'élargir notre compréhension de la matière. Toutefois, l'intérêt de la communauté scientifique pour les nanoparticules ne s'arrête pas là. En effet, ces nanomatériaux présentent des propriétés particulières et originales attribuables à des effets de taille. Ainsi, certaines nanoparticules semi-conductrices (quantum dots) présentent un élargissement de l'écart entre les bandes de valence et de conduction lorsque leur taille décroît, leur conférant des propriétés optiques originales. Les nanoparticules de métaux nobles (Au, Ag, Pt) montrent une forte bande d'extinction dans le domaine visible (bande plasmon).

En outre, ces objets nanométriques sont assimilables à des briques de base vers la construction de dispositifs fonctionnels de tailles micrométriques. On note leur utilisation dans des domaines aussi divers que la santé (crèmes solaires, cosmétiques...), la biologie, le photovoltaïque, le stockage de l'information, l'imagerie, l'électronique ou encore la catalyse.

Les nanoparticules d'or

Les suspensions de nanoparticules d'or (« or colloïdal ») sont connues depuis l'Antiquité pour leur couleur rouge intense. Elles ont été notamment utilisées pour la coloration d'objets en verre [...]. La coloration rouge rubis des vitraux de la cathédrale de Chartres est due à la présence de nanoparticules d'or. L'étude scientifique de ces nanoparticules a débuté avec les travaux de Michaël Faraday au milieu du XIX^e siècle et elles sont à l'heure actuelle l'objet d'un intérêt scientifique intense et présentent plusieurs applications prometteuses. Parmi ces applications, on peut citer la dépollution, notamment la catalyse par les nanoparticules d'or de la transformation du monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO₂ ainsi que des applications en biologie (agents de contraste pour localiser des cellules cancéreuses et thérapie par hyperthermie). Les propriétés optiques des nanoparticules d'or dépendent fortement de leur taille, de leur forme, de leur état d'agrégation et de leur environnement local.

Ce sujet propose l'étude de quelques propriétés physico-chimiques des nanoparticules d'or. La première partie illustre le rôle que peuvent jouer les nanoparticules d'or dans le domaine de la catalyse pour la dépollution des gaz. Dans la seconde partie, on propose une étude de l'imagerie des nanoparticules d'or en lien avec leurs propriétés thermiques. Les deux dernières parties abordent la modélisation de la réponse d'une nanoparticule d'or à une excitation électromagnétique.

Un ensemble de valeurs numériques et un formulaire sont disponibles en fin d'énoncé et doivent *impérativement* être lus avant de commencer à traiter le sujet.

À toute grandeur sinusoïdale réelle de pulsation ω , fonction du temps t , de la forme $a(t) = \bar{a} \cos(\omega t - \varphi)$, où $\bar{a}$ et φ sont deux constantes, on fait correspondre une grandeur complexe $\underline{a}(\omega) = \bar{a} \exp(i(\omega t - \varphi))$, appelée *représentation complexe* de la grandeur $a(t)$.

Certaines questions, peu ou pas guidées, demandent une prise d'initiative de la part du candidat. Elles sont signalées par une barre dans la marge gauche. Il est alors demandé d'explicitier clairement la démarche de résolution, les hypothèses effectuées et d'illustrer le raisonnement, le cas échéant, par des schémas. Le barème valorise la prise d'initiative et tient compte du temps nécessaire à la résolution de ces questions. Les résultats établis dans ces questions ne sont toutefois pas indispensables pour le traitement des autres questions du problème.

De façon plus générale, le candidat est amené à expliciter toutes les hypothèses et initiatives qu'il est amené à prendre, y compris en dehors de ces questions.

I Utilisation des nanoparticules d'or en catalyse hétérogène

La combustion du carburant dans un moteur thermique automobile conduit à la formation de monoxyde de carbone, gaz toxique inodore et incolore. Le pot catalytique vise à réduire la nocivité des gaz d'échappement. Le monoxyde de carbone y est oxydé en dioxyde de carbone au contact d'éléments catalyseurs qui contiennent des métaux nobles comme le platine, le palladium ou le rhodium.

Jusqu'à la fin des années 1980, l'or était considéré comme un métal inactif en catalyse, contrairement aux autres métaux nobles précédemment cités. C'est en 1987 qu'une équipe de recherche japonaise a mis en évidence non seulement les propriétés de catalyse remarquables de nanoparticules d'or de taille inférieure à 5 nm dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone, mais aussi que l'or était le seul métal capable de catalyser cette réaction à température ambiante, voire à plus basse température.

I.A – Influences de la température, de la pression et de la composition du mélange gazeux sur l'oxydation du monoxyde de carbone

On étudie l'équilibre chimique résultant de l'oxydation du monoxyde de carbone par le dioxygène. Toutes les espèces chimiques considérées sont en phase gazeuse à la température T et à la pression totale P fixées et sont assimilées à des gaz parfaits.

Q 1. Écrire l'équation de la réaction qui modélise l'oxydation en phase gazeuse du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone en se ramenant à une mole de dioxygène.

Q 2. Calculer la valeur de la constante thermodynamique $K^o(T)$ de cet équilibre chimique dans le cas particulier où $T = 298 \text{ K}$.

Q 3. L'état initial est constitué d'un mélange idéal de monoxyde de carbone et de dioxygène gazeux seulement. On définit la proportion initiale de dioxygène par le paramètre σ , égal au rapport de la quantité initiale de dioxygène sur la quantité initiale de monoxyde de carbone. On définit aussi le taux de conversion du monoxyde de carbone comme étant la quantité de monoxyde de carbone qui a réagi, rapportée à la quantité initiale de monoxyde de carbone. On le note α .

Établir la relation qui lie le taux de conversion du monoxyde de carbone à l'équilibre α_e à la constante thermodynamique d'équilibre $K^o(T)$ à la température T , à la pression totale P du mélange gazeux, à la pression standard P^o et à la proportion initiale de dioxygène σ .

Q 4. Indiquer quelles sont les conditions de température et de pression qui favorisent l'oxydation du monoxyde de carbone. Dans ces conditions, discuter de l'intérêt d'utiliser un catalyseur.

Le graphe de la figure 1 représente les variations de la fonction $F : \alpha \mapsto \frac{\alpha^2(1 + \sigma - \alpha/2)}{(1 - \alpha)^2(\sigma - \alpha/2)}$ en fonction de α pour différentes valeurs de σ , dans une échelle semilogarithmique.

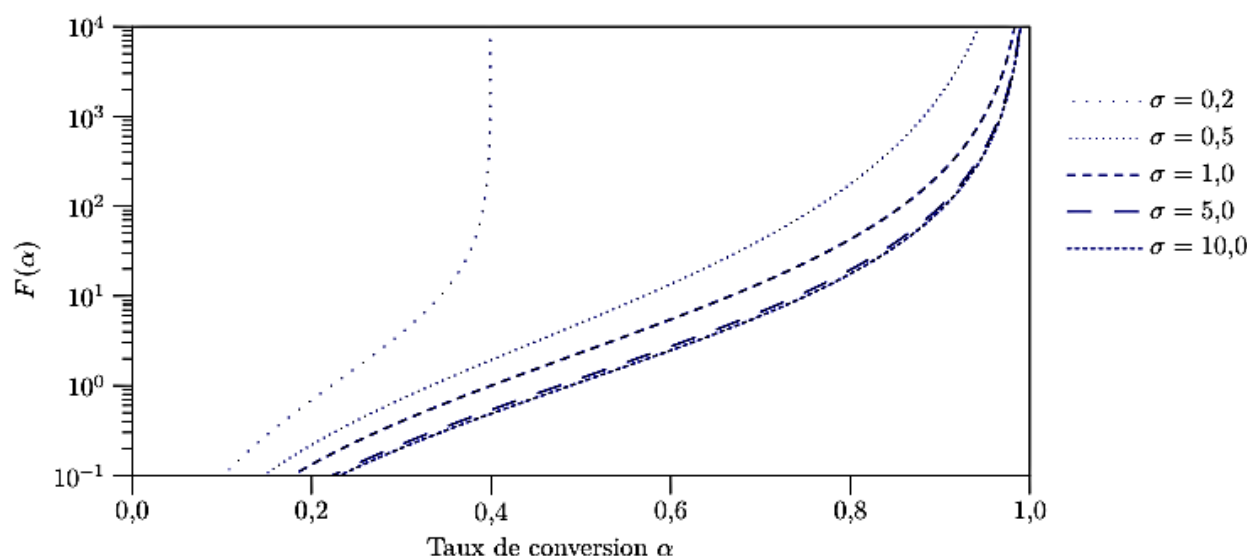


Figure 1

Q 5. Indiquer comment il convient de choisir la proportion initiale de dioxygène σ pour favoriser l'oxydation du monoxyde de carbone.

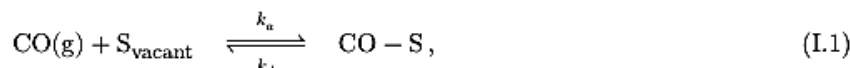
I.B – Modèle de Langmuir de l'adsorption

La catalyse de l'oxydation du monoxyde de carbone par des nanoparticules d'or fait intervenir une étape d'adsorption (plus précisément de chimisorption) au cours de laquelle les molécules de monoxyde de carbone viennent se lier, par liaison chimique, à certains sites d'adsorption sur la surface d'une nanoparticule. Un site d'adsorption lié à une molécule de monoxyde de carbone est qualifié d'*occupé*, par opposition à un site *vacant*.

On propose de déterminer à l'aide d'un modèle de cinétique chimique dans un premier temps, puis grâce à des arguments de thermodynamique statistique dans un second temps, la fraction des sites d'adsorption occupés à l'équilibre thermodynamique à la température T en fonction de la pression p en monoxyde de carbone. Cette fraction, également appelée *taux d'occupation*, est notée θ . Elle est égale au nombre de sites occupés divisé par le nombre total de sites.

I.B.1) Modèle cinétique

L'adsorption d'une molécule de monoxyde de carbone sur une surface est modélisée par le processus



où un site d'adsorption vacant est noté S_{vacant} et un site occupé par une molécule de monoxyde de carbone adsorbée est noté CO-S . La constante de vitesse de la réaction d'adsorption est notée k_a alors que la constante de vitesse du processus réciproque, appelé désorption, est notée k_d .

On suppose que la vitesse de la réaction d'adsorption est d'ordre 1 par rapport à la pression partielle en monoxyde de carbone, notée p , et d'ordre 1 par rapport au taux de sites vacants. De même, on suppose que la vitesse de la réaction de désorption est d'ordre 1 par rapport au taux de sites occupés.

Q 6. Établir l'expression de la vitesse d'apparition des sites occupés, $\frac{d\theta}{dt}$, en fonction de k_a , k_d , θ et p .

Q 7. Exprimer θ , lorsque l'équilibre est établi, en fonction du rapport $K = k_a/k_d$ des constantes de vitesse et de la pression p . L'expression obtenue a été établie pour la première fois par Irving Langmuir, physicien et chimiste américain, récipiendaire du prix Nobel de chimie en 1932 pour ses travaux en physico-chimie des surfaces.

Les questions 8 à 11 s'appuient sur la thermodynamique statistique

I.B.2) Modèle statistique

On propose de retrouver l'expression du taux d'occupation, établi à la question 7 précédente, à l'aide d'arguments de thermodynamique statistique. Pour cela, on considère l'ensemble des N sites d'adsorption et des molécules de monoxyde de carbone, à la pression p et à la température T , supposées maintenues constantes. L'énergie d'un site vacant est choisie arbitrairement nulle, alors que l'énergie d'un site occupé est notée $-\varepsilon$ avec $\varepsilon > 0$. La probabilité d'occupation d'un site est donnée par le facteur de Boltzmann. Tous les sites sont indiscernables. Une configuration microscopique du système étudié est définie par le nombre n ($0 \leq n \leq N$) de sites occupés.

On pose $\beta = 1/(k_B T)$ où k_B est la constante de Boltzmann.

Q 8. Donner l'expression de l'énergie $E(n)$ associée à une configuration microscopique où n sites, parmi les N , sont occupés. On note g_n le nombre de réalisations de cette configuration microscopique. Exprimer g_n en fonction de n et N .

On définit la *fonction de partition* Z comme étant la quantité :

$$Z = \sum_{n=0}^N g_n \exp(-\beta E(n)). \quad (\text{I.2})$$

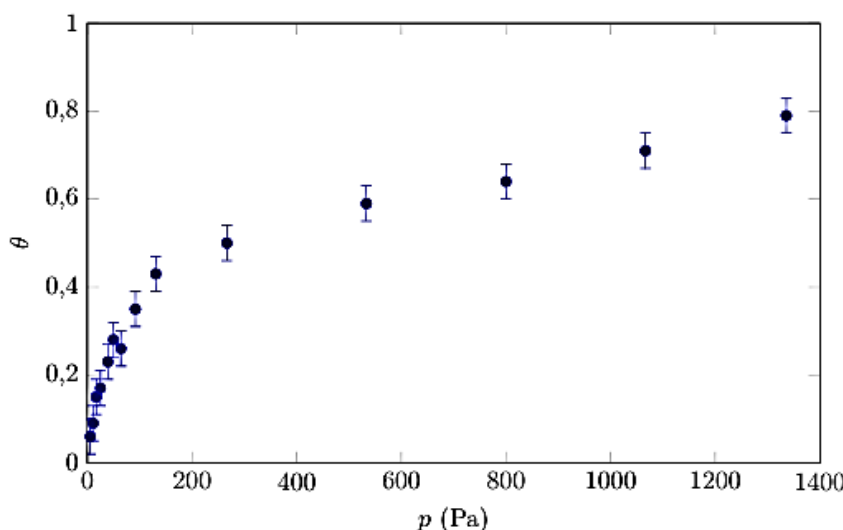
Q 9. Donner l'expression de la probabilité $P(n)$ que le système soit dans une configuration où n sites sont occupés, en faisant intervenir Z , g_n et le facteur de Boltzmann.

Q 10. On note $\langle n \rangle$ le nombre moyen de sites occupés à l'équilibre thermodynamique. Montrer qu'on peut le calculer ainsi : $\langle n \rangle = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$.

Q 11. Établir l'expression du taux d'occupation θ à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression p du monoxyde de carbone sachant qu'une étude plus approfondie permet d'établir que le facteur $\exp(\beta\varepsilon)$ est proportionnel à la pression p . Par comparaison avec le résultat établi à la question 7, proposer une expression du coefficient de proportionnalité.

I.B.3) Confrontation de mesures expérimentales au modèle de Langmuir

La figure 2 représente des mesures d'adsorption du monoxyde de carbone sur des nanoparticules d'or : le taux d'occupation θ est représenté en fonction de la pression p en monoxyde de carbone à température ambiante fixée. On cherche à modéliser ces données par le modèle de Langmuir qui fournit l'expression de θ en fonction de p obtenue aux questions 7 et 11.



p (Pa)	θ	p (Pa)	θ
5,6	0,06	91,7	0,35
11,1	0,09	130,5	0,43
16,7	0,15	266,6	0,50
25,0	0,17	533,3	0,59
38,9	0,23	799,9	0,64
50,0	0,28	1066,6	0,71
63,9	0,26	1336,0	0,79

Figure 2 Taux d'occupation θ de la surface du catalyseur (nanoparticule d'or) en fonction de la pression p en monoxyde de carbone, à température ambiante²

Q 12. On choisit de modéliser les données expérimentales données dans la figure 2 à l'aide du modèle de Langmuir. Estimer une valeur approchée du rapport K des constantes de vitesse compatible avec les mesures dans la limite des faibles pressions. Expliquer de façon argumentée (en s'appuyant par exemple sur une représentation graphique) si cette valeur permet d'accorder le modèle de Langmuir avec les mesures réalisées aux plus hautes pressions.

II Imagerie des nanoparticules d'or

Les nanoparticules sont trop petites pour être visualisées avec un microscope. Des techniques d'imagerie indirecte sont donc développées pour les détecter.

Une équipe de l'université Bordeaux 1 a mis au point il y a une quinzaine d'années une technique de microscopie photothermique qui permet de détecter et de localiser, dans un échantillon, des particules d'or dont le rayon n'excède pas quelques nanomètres. Une étape de ce protocole consiste à chauffer la particule par un faisceau laser et fait l'objet de cette partie.

On considère une sphère d'or, de rayon $a = 10$ nm, immobilisée dans un gel constitué très majoritairement d'eau, et chauffée par un faisceau laser.

Le milieu (le gel) entourant la sphère est considéré comme homogène, infini et initialement à la température T_0 . On note κ la conductivité thermique du milieu et C_g sa capacité thermique volumique. On supposera que, dans le domaine de températures exploré, ces grandeurs sont indépendantes de la température.

On note $P_{\text{abs}}(t)$ la puissance totale absorbée par la sphère et C_{Au} la capacité thermique volumique de l'or.

Compte tenu de la taille de la nanosphère, on admet que sa température est partout égale à sa température de surface, que l'on note $T_s(t)$.

On suppose que le contact thermique entre le gel et la nanoparticule est parfait donc que $T(a^+, t) = T_s(t)$.

II.A – Équation de la diffusion thermique en géométrie sphérique

Q 13. Montrer, à l'aide d'un argument simple, que la température T en un point du milieu ne dépend spatialement que de r , distance séparant le centre de la nanosphère du point considéré.

Q 14. Effectuer un bilan énergétique entre t et $t + dt$ pour un système bien choisi et établir l'équation aux dérivées partielles vérifiée par la température $T(r, t)$ dans le milieu :

$$C_g \frac{\partial T}{\partial t}(r, t) = \frac{\kappa}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) (r, t). \quad (\text{II.1})$$

Cette équation se met sous la forme (le calcul n'est pas demandé) :

$$C_g \frac{\partial T}{\partial t}(r, t) = \frac{\kappa}{r} \frac{\partial^2 (rT)}{\partial r^2}(r, t).$$

II.B – Température dans le milieu en régime stationnaire

On se place en régime stationnaire, c'est-à-dire que les températures de la sphère et du milieu ne dépendent pas du temps.

Q 15. Établir l'expression de la température $T(r)$ dans le milieu en fonction de a , r , T_0 et T_s .

Q 16. En déduire l'expression de la puissance fournie par la nanosphère au milieu extérieur, $P_{\text{sph} \rightarrow \text{milieu}}$, en fonction de a , κ et $\delta T_s = T_s - T_0$ sous la forme :

$$P_{\text{sph} \rightarrow \text{milieu}} = 4\pi a \kappa \delta T_s.$$

II.C – Température de surface de la nanosphère

On suppose maintenant que l'intensité du faisceau laser chauffant la nanosphère d'or est modulée sinusoïdalement, la puissance absorbée par la sphère étant donnée par :

$$P_{\text{abs}}(t) = P_0(1 + \cos(\Omega t)),$$

où P_0 est une constante positive. On admet que l'expression de $P_{\text{sph} \rightarrow \text{milieu}}$ établie à la question 16 est valable même en régime variable.

Q 17. En effectuant un bilan énergétique pour la nanosphère entre t et $t + dt$, établir l'équation différentielle vérifiée par $\delta T_s(t)$ et la mettre sous la forme :

$$\delta T_s(t) + \tau \frac{d(\delta T_s)}{dt} = \frac{P_{\text{abs}}(t)}{4\pi \kappa a},$$

où τ est une constante dont on donnera l'expression en fonction des données du problème et dont on vérifiera qu'elle est bien homogène à un temps.

On donne $P_0 = 0,375 \text{ pW}$ et $\frac{\Omega}{2\pi} = 700 \text{ kHz}$.

Q 18. Justifier que la température $T_s(t)$ se met sous la forme approchée :

$$T_s(t) = T_0 + \frac{P_0}{4\pi \kappa a}(1 + \cos(\Omega t)).$$

Q 19. Donner l'expression de l'élévation moyenne $\overline{\delta T_s}$ de la température de la surface de la sphère et calculer sa valeur.

II.D – Température du gel autour de la sphère

On admet que la solution de l'équation de la diffusion thermique dans le gel s'écrit :

$$T(r, t) = T_0 + \frac{\alpha}{r} \left(1 + \exp\left(-\frac{r-a}{r_{\text{th}}}\right) \cos\left(\Omega t - \frac{r-a}{r_{\text{th}}}\right) \right),$$

où α est une constante réelle et $r_{\text{th}} = \sqrt{\frac{2\kappa}{\Omega C_g}}$.

Q 20. Interpréter physiquement la constante r_{th} et citer un autre domaine de la physique où l'on rencontre une situation similaire.

Q 21. Établir l'expression de la constante α en fonction de P_0 et κ .

Q 22. En considérant que $a \ll r_{\text{th}}$, déterminer l'expression de l'élévation moyenne $\overline{\delta T} = \langle T(r, t) - T_0 \rangle$ de la température du milieu contenu dans une sphère de rayon r_{th} autour de la nanoparticule, la moyenne étant effectuée sur le temps puis sur le volume de la sphère de rayon r_{th} . L'exprimer en fonction de a , r_{th} et de $\overline{\delta T_s}$ (voir question 19). Évaluer numériquement $\overline{\delta T}$.

Q 23. Proposer une technique permettant de révéler les variations faibles de l'indice optique du gel induites par cette variation de température.

Données et formulaire

Constantes physiques

Masse de l'électron	$m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Charge élémentaire	$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Permittivité diélectrique du vide	$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$
Célérité de la lumière dans le vide	$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Données thermodynamiques à 298 K

	O ₂ (g)	CO(g)	CO ₂ (g)
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)		-110,6	-393,5
Entropie molaire standard S° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	204,8	197,6	213,7

Données relatives à l'or

Symbole de l'élément chimique or	Au
Type de réseau cristallin	cubique à faces centrées
Rayon atomique	135 pm
Configuration électronique à l'état fondamental	[Xe] 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
Capacité thermique volumique	$C_{\text{Au}} = 2,5 \times 10^6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$

Données relatives au gel (partie II)

Conductivité thermique du gel	$\kappa = 0,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
capacité thermique volumique	$C_g = 4,2 \times 10^6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$

Formulaire

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

$$(x + y)^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} x^k y^{n-k}$$