

Contenu :

Ex 1 : Mélange d'espèces acido-basiques.....	1
<i>Réactions acide-base</i>	
Ex 2 : Séparation de charges dans un plasma à une dimension.....	2
<i>Electrostatique</i>	
Facultatif Ex 3 : Nanoparticules d'or.....	3
<i>Transferts thermiques</i>	

Ex 1 : Mélange d'espèces acido-basiques

On considère les couples acido-basiques suivants :

AH (acide acétylsalicylique)/A⁻ pK_{A1} = 2,9 ; NH₄⁺/NH₃ pK_{A2} = 9,2

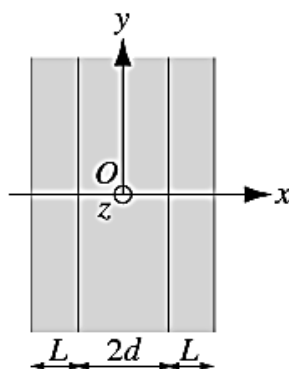
Dans un volume V d'eau distillée, on met en solution AH, A⁻, NH₄⁺ et NH₃.

➡ Prévoir la réaction qui va se produire spontanément : donner son équation bilan et la valeur de sa constante d'équilibre K°.

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.

Facultatif Ex 3 : Nanoparticules d'or

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.

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 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	$C_g = 4,2 \times 10^6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$

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 $a = 10 \text{ nm}$, 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.