

Correction - DS n°8 (CCINP-e3a)  
 Thermodynamique - Courbes intensité-potentiel - Mécanique quantique  
 (Samedi 8 avril 2023 – Durée 4 h)

## 1 Quelques caractéristiques physiques de Mars (d'après Centrale - TSI - 2019)

### II.A – Atmosphère martienne

#### II.A.1. Généralités

**Q19.**  $PV = nRT$ ,  $P$  pression en Pa,  $V$  volume en  $\text{m}^3$ ,  $n$  quantité de matière en mol,  $R$  constante des gaz parfaits et  $T$  température en K.

**Q20.** Par définition,  $\rho = \frac{m}{V}$ . On peut donc écrire :  $\rho = \frac{nM}{V}$  ou encore  $\rho = \frac{PM}{RT}$ .

#### II.A.2. Modèle de l'atmosphère isotherme

**Q21.** Le bilan des forces s'écrit (principe fondamental de la statique) :  $P(z) \cdot s - P(z + dz) - \rho g \cdot s \cdot dz = 0$  soit  $\frac{dP}{dz} = -\rho g$ . En remplaçant  $\rho$  par son expression, on trouve :  $\frac{dP}{dz} + \frac{Mg}{RT}P = 0$ . On résout alors l'équation différentielle et on trouve :

$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{Mg_0}{RT_0}z\right)$$

**Q22.** D'après la question précédente :  $P_0 = P_1 \exp\left(\frac{Mg_0}{RT_0}z_1\right)$  soit numériquement :  $P_0 \approx 480$  Pa. La pression sur Mars est donc environ 200 fois plus faible que la pression atmosphérique sur Terre.

**Q23.** De ce qui précède, on exprime :  $\rho(z) = \rho_0 \exp\left(-\frac{Mg_0}{RT_0}z\right)$ , avec  $\rho_0 = \frac{P_0M}{RT_0}$ . AN  $\rho_0 \approx 1,19 \times 10^{-2} \text{ kg m}^{-3}$ .

**Q24.** Cette valeur correspond presque au double de la valeur calculée. Le modèle n'est donc pas convaincant. On peut remettre en cause le caractère isotherme de l'atmosphère et/ou le caractère uniforme du champ de pesanteur.

#### II.A.3. Épaisseur de l'atmosphère martienne dans le modèle de l'atmosphère isotherme

**Q25.** On a  $H = \frac{RT_0}{Mg_0}$ .

**Q26.** AN  $H \approx 10,9$  km et  $H_{\text{Terre}} \approx 8,36$  km. On trouve sensiblement le même ordre de grandeur.

## 2 e3a - MP - 2016

H-1-  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + V(x) \varphi(x) = E \varphi(x)$

H-2-  $k_I = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$  ;  $k_{II} = \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}$

H-3- si  $E > V_0$  :  $k_I$  et  $k_{II}$  sont réels, il y aura réflexion d'une partie de l'onde et transmission de l'autre partie

Si  $E < V_0$  : il y a réflexion de l'onde incidente ( $k_I$  réel) + probabilité de présence non nulle dans la marche ( $k_{II}$  complexe)

H-4-  $q = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$

H-5- dans la zone III, l'équation de Schrödinger devient  $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + E \varphi(x) = 0$

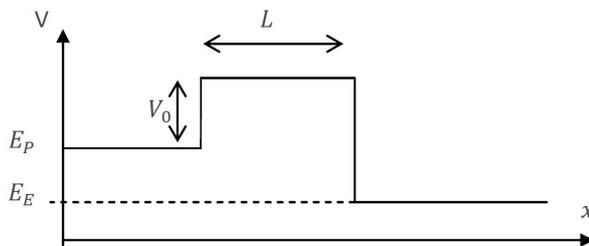
Donc  $\frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + k^2 \varphi(x) = 0$  avec  $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$  donc  $\varphi_{III} = Ae^{kx} + Be^{-kx}$  or il n'y a pas d'onde réfléchie en  $x_\infty$  donc  $B=0$  d'où la forme proposée.

H-6-  $1/q$  correspond à la longueur caractéristique d'atténuation de l'onde dans la barrière. Si  $qL \gg 1$  ( $L \gg 1/q$ ) cela signifie qu'on s'intéresse à une barrière épaisse pour la particule considérée.

H-7-  $|T^2|$  correspond à la probabilité de franchissement de la barrière par la particule

I-

I-1-

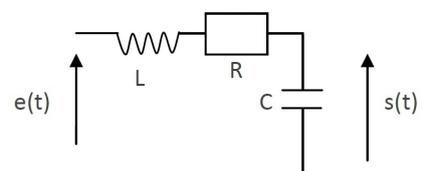


Remarque : le modèle proposé ici est trop simpliste ; cf complément en fin de corrigé.

I-2- si on mesure  $j(x)$  alors on a accès à la valeur de  $e^{-2qL}$  donc à la valeur de  $L$  donc l'altitude  $x$  de la pointe. Généralement, on déplace la pointe à  $J$  constant donc  $L$  constant et on regarde le déplacement de la pointe, ce déplacement correspondra à la structure de la surface de l'échantillon.

I-3- Il faut éliminer les composantes alternatives du signal  $s(t)$  afin de récupérer la valeur moyenne qui est proportionnelle à  $\frac{dI_T}{dU_T}$ . On fait cela avec un filtre passe bas avec  $\omega_c \ll \omega$

— filtre passe bas ; On prendra un second ordre pour que la coupure soit plus nette.

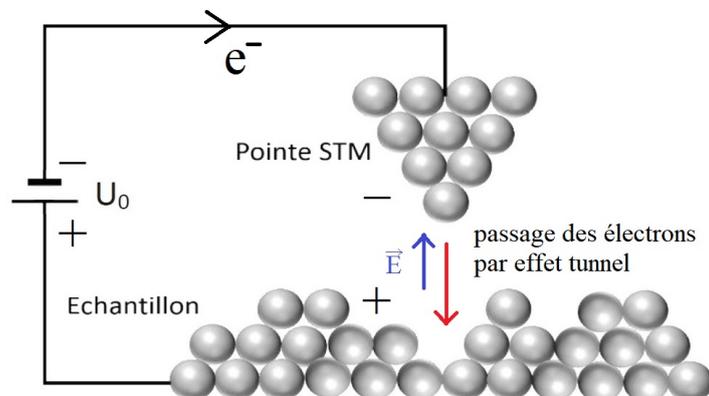


## Complément sur le profil énergétique entre la pointe et l'échantillon

Dans le dispositif de microscopie à effet tunnel, deux métaux sont séparés par une distance  $L$ .

Pour simplifier l'étude, nous considérerons le problème comme unidimensionnel d'axe  $x$ .

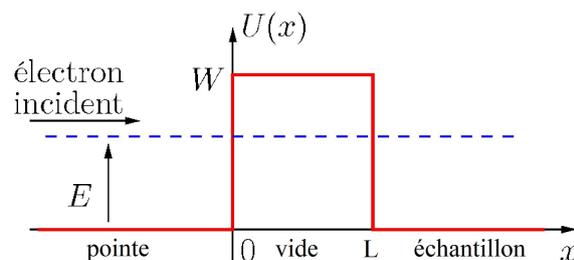
On applique une différence de potentiel  $U_0$  entre la pointe et l'échantillon. En général, on choisit  $U_0 > 0$  de manière à ce que le champ électrique  $\vec{E}$  entre la pointe et l'échantillon facilite le passage du courant par effet tunnel.



### $\alpha$ ) Modélisation avec une différence de potentiel nulle

On considère tout d'abord le cas où la différence de potentiel  $U_0$  entre les deux électrodes est nulle.

En première approximation, on peut alors décrire le système par une marche d'énergie potentielle symétrique, où les deux électrodes sont au même potentiel tandis que le vide est modélisé par une énergie potentielle  $W > 0$  égale au travail d'extraction des électrons des électrodes (cf effet photoélectrique, pour lequel on avait posé  $E_{pot} = 0$  dans le vide, et  $E_{pot} = -W_s$  dans le métal, ce qui revient au même), de l'ordre de quelques électron-Volt pour les métaux typiques. Le profil d'énergie potentielle est représenté sur la figure ci contre.



Ce modèle est en fait trop simpliste car symétrique : il ne prend pas en compte la différence de potentiel imposée entre les deux métaux ; la probabilité de franchissement par effet tunnel d'un électron de même énergie mais provenant de la droite serait alors la même que celle calculée précédemment, d'où un courant nul par compensation...!

### $\beta$ ) Modélisation avec une différence de potentiel non nulle

Simmons, en 1963, a élaboré un modèle théorique visant à décrire le courant tunnel s'établissant entre deux électrodes portées à des potentiels différents.

Considérons que l'électrode de gauche (la pointe) est reliée à la masse et que l'on porte l'électrode de droite (l'échantillon) à un potentiel  $U_0 > 0$ , de manière à ce que les électrons puissent circuler de la gauche vers la droite. La situation est analogue à celle d'un condensateur plan porté à une différence de potentiel  $U_0 = U_0 - 0$ . Le champ électrique  $\vec{E}$  étant orienté dans le sens des potentiels décroissants, celui-ci est orienté de l'échantillon à droite vers la pointe à gauche.

Afin de ne pas confondre le potentiel électrique de chacune des électrodes, noté  $V(x)$ , et l'énergie potentielle (notée habituellement  $V(x)$  en mécanique quantique...), nous noterons cette dernière  $E_{pot}(x)$ . On en déduit que :

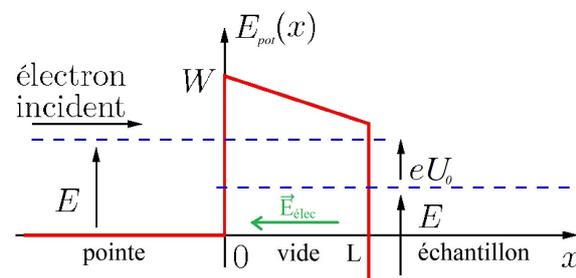
- la pointe à gauche a une énergie potentielle  $E_{pot,pointe} = -e \times 0 = 0$
- l'échantillon à droite a une énergie potentielle  $E_{pot,éch} = -eU_0 < 0$

Ainsi,  $\vec{E}$  est uniforme, d'où un potentiel électrostatique fonction affine de  $x$ ; le potentiel régnant en un point d'abscisse  $x$  est donc  $V(x) = U_0 \times \frac{x}{L}$ . On vérifie bien que  $V(0) = 0$  au niveau de la pointe et que  $V(L) = U_0$  au niveau de l'échantillon.

Dans la barrière, l'énergie potentielle totale de l'électron vaut donc :

$$E_{pot,vide}(x) = W - eV(x) = W - \frac{eU_0x}{L}.$$

Le profil d'énergie potentielle se déforme donc comme indiqué sur la figure ci contre.



Considérons deux électrons de même impulsion  $p$  (et donc de même énergie cinétique), l'un émis depuis la gauche (indiqué par 1), l'autre depuis la droite (indiqué par 2). L'électron de gauche a une énergie  $E_1 = E = \frac{p^2}{2m}$  et celui de droite une énergie  $E_2 = \frac{p^2}{2m} - eV(L) = E - eU_0$  donc la probabilité de franchissement de la barrière est plus grande pour l'électron de gauche que pour celui de droite.

On comprend ainsi qu'il s'établit un courant électronique global de la gauche vers la droite.

On peut alors montrer que pour des faibles tensions  $U_0$  ( $eU_0 \ll W$ ), le courant tunnel s'écrit :

$$I \simeq I_0 \exp\left(-2\frac{L}{\delta}\right)$$

où  $\delta = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(W-E)}}$  et où  $I_0$  dépend notamment de la tension appliquée  $U_0$ . Dans le cas où  $W$  correspond au potentiel d'extraction de la pointe, les électrons dans cette dernière sont au maximum à l'énergie nulle, et donc cela correspond à  $E = 0$ .

### 3 Thermodynamique (Centrale - TSI - 2018)

#### I Utiliser une source d'énergie gratuite

##### I.A Étude d'une pompe à chaleur idéale

**Q 1.** L'efficacité est le rapport de la puissance (ou énergie) utile sur la puissance (ou énergie) consommée. Pour le système étudié  $W > 0$ ,  $Q_c < 0$  et  $Q_f > 0$ , ainsi  $\eta = -\frac{Q_c}{W}$ .

**Q 2.** On applique le premier et le second principe à la pompe à chaleur dans son ensemble, d'où les deux relations  $0 = W + Q_f + Q_c$  et  $0 = S_e + S_c = \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c}$  car les transformations sont supposées réversibles. Nous en déduisons alors que  $W = -Q_f - Q_c$  et que  $Q_f = -\frac{T_f}{T_c}Q_c$ . Finalement  $\eta = \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c}} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$ .

**Q 3.**  $\eta = \frac{273 + 44}{31} = 10,2$ .

##### I.B Étude de la pompe à chaleur du centre aquatique

**Q 4.** Voir cours. Pour montrer  $\Delta(h + e_p + e_c) = w + q$ .

**Q 5.** 1 → 2 : Compression adiabatique réversible donc isentropique dans le compresseur.

2 → 5 : refroidissement isobare puis condensation dans le condenseur en contact avec la source chaude.

5 → 6 : détente adiabatique dans le détendeur (sans parties mobiles) donc évolution isenthalpique.

6 → 1 : évaporation du fluide dans l'évaporateur en contact avec la source froide, donc évolution isobare.

**Q 6.** Cette étape permet d'avoir de la vapeur sèche et donc d'éviter d'endommager le compresseur avec du fluide.

**Q 7.** Cette étape permet de sur-refroidir le fluide et d'augmenter le rendement de la machine.

**Q 8.** On nous donne  $\dot{Q}_f$ , or  $\dot{Q}_f = D_m q_f = D_m(h_1 - h_6)$  par application du premier principe à l'évaporateur. D'après le graphique  $h_1 = 405 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  et  $h_6 = 270 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ , d'où  $D_m = \frac{\dot{Q}_f}{h_1 - h_6} = \frac{60}{135} = 0,44 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Q 9.** Pour déterminer  $q_c$  et  $w$ , nous appliquons le premier principe au condenseur et au compresseur, d'où  $q_c = h_5 - h_2$  et  $w = h_2 - h_1$ , ainsi  $\eta = \frac{h_2 - h_5}{h_2 - h_1} = \frac{435 - 270}{435 - 405} = 5,5$ .

**Q 10.**  $\eta_r = -\frac{D_m q_c}{P} = 3,9$ . Ce rendement prend en compte les pertes mécaniques dans le compresseur mais suppose encore les transformations réversibles dans la PAC...

##### I.C Dimensionnement simplifié de l'échangeur du collecteur

###### I.C.1 Détermination de $T(x)$ dans un module

**Q 11.** Nous appliquons le premier principe de la thermodynamique pour un fluide en écoulement entre  $x$  et  $x + dx$ , ainsi  $D_{m_0} \Delta h = p_{th} dx$ . Or  $\Delta h = c_e(T(x + dx) - T(x))$ , d'où  $D_{m_0} c_e \frac{dT}{dx} + \alpha T(x) = \alpha T_e$ . Finalement nous obtenons l'équation différentielle d'ordre 1

$$\frac{dT}{dx} + \frac{\alpha}{D_{m_0} c_e} T(x) = \frac{\alpha}{D_{m_0} c_e} T_e .$$

**Q 12.** Les solutions de l'équation différentielle sont donc bien de la forme  $T(x) = T_e + A e^{-x/\ell_c}$  avec  $\ell_c = \frac{D_{m_0} c_e}{\alpha}$ . On détermine  $A$  à l'aide de la condition limite  $T(x = 0) = T_i$ , d'où  $A = T_i - T_e$ .

**Q 13.**  $\ell_c$  est une longueur caractéristique au bout de laquelle l'écart à la température extérieure est environ 3 fois plus faible qu'en  $x = 0$ . Il faut quelques  $\ell_c$  pour considérer que le fluide est à la même température que l'eau extérieure.

###### I.C.2 Détermination de la longueur totale $L$ de l'échangeur

**Q 14.** Par application du premier principe à l'eau du circuit 1 dans l'évaporateur, nous avons  $D_{m_1} \Delta h = -\dot{Q}_f$  (car l'ensemble de l'évaporateur étant calorifugé, la puissance thermique reçue par un fluide est égale à la puissance thermique cédée par l'autre fluide). Par ailleurs  $\Delta h = c_e(T_{S_1} - T_{E_1})$ , ainsi  $D_{m_1} = \frac{\dot{Q}_f}{c_e(T_{E_1} - T_{S_1})} = 7,2 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- Q 15. L'association étant en parallèle le débit se répartit équitablement dans chaque module, d'où  $D_{m0} = \frac{D_{m1}}{N_m}$ .
- Q 16. Nous avons vu que  $T(x) = T_e + (T_i - T_e)e^{-x/\ell_c}$ , or  $T(4L_0) = T_f$ , d'où  $L_0 = \frac{\ell_c}{4} \ln\left(\frac{T_e - T_i}{T_e - T_f}\right)$ .  
Par ailleurs  $L = N_m L_0$ , d'où  $L = \frac{N_m \ell_c}{4} \ln\left(\frac{T_e - T_i}{T_e - T_f}\right)$ .
- Q 17. En utilisant les questions précédentes, nous avons  $L = \frac{D_{m1} c_e}{4\alpha} \ln\left(\frac{T_e - T_i}{T_e - T_f}\right) = 102$  m, ce qui n'est pas très long...
- Q 18. En cas d'avarie sur le dispositif, il est plus simple d'avoir des plus petits modules que l'on peut remplacer qu'un seul très grand.

## II Éviter les pertes

- Q 19.  $R_{th,c} = \frac{e}{\lambda S}$ . J'ai un 2 car j'ai l'impression qu'il y a deux couvertures l'une sur l'autre...
- Q 20.  $R_{th,n} = \frac{1}{hS}$ .
- Q 21. — Sans protection : perte par convection :  $E_{conv} = Pt = \frac{t(T_e - T_a)}{R_{th,n}}$ . On nous signale que le bassin est vidé pendant 2 semaines dans l'année, ainsi  $t = (52 - 2) \cdot 7 \cdot 24 \cdot 3600$ . Et finalement  $E_{conv} = 2,3 \times 10^4$  GJ. Par ailleurs cette énergie ne représente que 30% des pertes totales, d'où  $E_p = \frac{E_{conv}}{0,3} = 7,7 \times 10^4$  GJ.
- Avec protection la nuit : Nous avons le même type de perte que précédemment mais uniquement sur la durée d'ouverture. En admettant 52 semaines par an :  $t = (52 - 2) \cdot (14 \cdot 5 + 10 \cdot 2) \cdot 3600$  et ainsi  $E'_{conv} = 1,2 \times 10^4$  GJ, d'où  $E'_{jour} = \frac{E'_{conv}}{0,3} = 4,1 \times 10^4$  GJ.

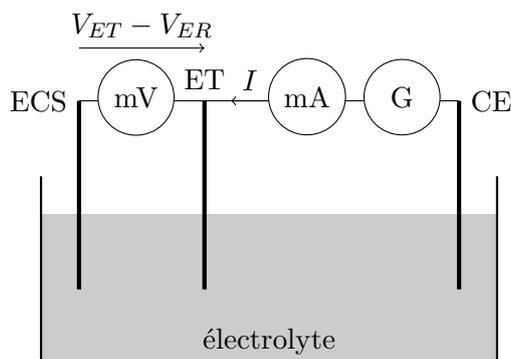
Reste à regarder la perte d'énergie lorsque la couverture est en place :  $E'_{nuit} = \frac{t(T_a - T_e)}{R_{th,c}}$  (on néglige ici la résistance thermique associée aux transferts convectifs entre l'air et la couverture) avec  $t = (50 - 2) \cdot (7 \cdot 24 - 14 \cdot 5 - 10 \cdot 2) \cdot 3600$ , d'où  $E'_{nuit} = 5,0 \times 10^2$  GJ (Avec la température moyenne minimale puisque c'est la nuit...)

Finalement  $E'_p = E'_{jour} + E'_{nuit} \approx 4,1 \times 10^4$  GJ.

Les économies d'énergie sont donc d'environ 47%, ce qui est supérieur à ce qui est annoncé par le délégataire... Nous avons en effet complètement négligé l'évaporation de l'eau au cours de la nuit. Si l'on estime les pertes dues à l'évaporation de nuit de la même manière que dans le cas sans couverture (et avec la température minimale) nous obtenons une énergie de  $1,8 \times 10^4$  GJ, ainsi  $E''_p = 5,9 \times 10^4$  GJ ce qui correspond à une économie de 23% et donc bien dans l'estimation du document.

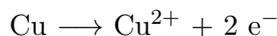
## 4 Électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (d'après CCS - PSI - 2013)

- 1) On utilise un montage à trois électrodes, décrit ci-dessous :

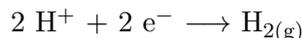


- ER : électrode de référence ;
- ET : électrode de travail ;
- CE : contre-électrode ;
- mV : milli-voltmètre ;
- mA : milli-ampèremètre ;
- G : source continue réglable

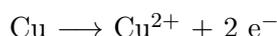
- 2) • Pour la solution de la courbe (a) : les réducteur susceptibles de réagir pour former le courant anodique sont Cu et H<sub>2</sub>O. On remarque que l'intensité anodique démarre à  $V_{ESH} = 0,34$  V ce qui correspond au potentiel apparent du couple Cu<sup>2+</sup>/Cu. On observe donc l'oxydation du cuivre dans la zone anodique :



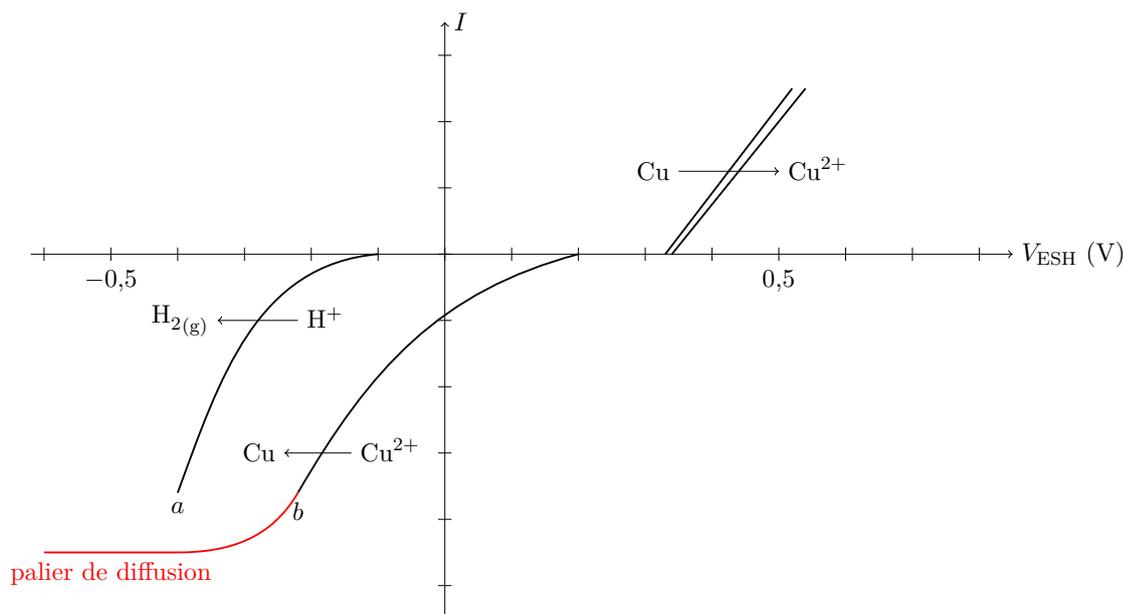
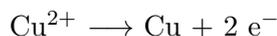
Le seul oxydant présent (donc susceptible d'être réduit) est H<sup>+</sup>. Le courant cathodique correspond donc à la réaction :



- Pour la courbe (b), la partie anodique du courant est la même que pour la courbe (a). On a donc l'oxydation de Cu :



En revanche, comme Cu<sup>2+</sup> est initialement présent dans la solution, il peut être réduit pour former le courant cathodique. On observe donc :



- 3) Les deux espèces du couple Cu<sup>2+</sup>/Cu étant présentes, le potentiel qui annule l'intensité de la courbe (b) est le *potentiel de Nernst* de ce couple, c'est à dire dans une solution à  $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,06}{2} \log 1 = 0,34 \text{ V}$$

D'après le graphique, la surtension anodique est négligeable, tandis que la surtension cathodique est de l'ordre de  $-0,14$  V : le couple Cu<sup>2+</sup>/Cu est rapide pour l'oxydation, mais lent pour la réduction.

- 4) Le palier apparaît pour la branche associée à la réduction de Cu<sup>2+</sup>, car la vitesse de renouvellement des ions Cu<sup>2+</sup> subissant la réduction à la surface de l'électrode est limitée par le phénomène de diffusion, ce qui conduit à la limitation de la cinétique de réduction par transfert de matière. L'ordonnée de ce palier s'écrit :

$$i_{\text{palier}} = -k_c [\text{Cu}^{2+}]$$

où  $k_c$  est la constante de diffusion. L'augmentation de la concentration favorisent la cinétique, en permettant un apport plus efficace d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  à la surface de l'électrode.

Ce palier n'est pas observé :

- Pour l'oxydation du solvant  $\text{H}_2\text{O}$  :  $2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$
- Pour l'oxydation du cuivre de l'électrode :  $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$

car dans ces deux cas l'apport de l'espèce n'est pas limité.

5) Sur l'anode, le dégagement de dioxygène est associé à l'oxydation de l'eau selon la réaction



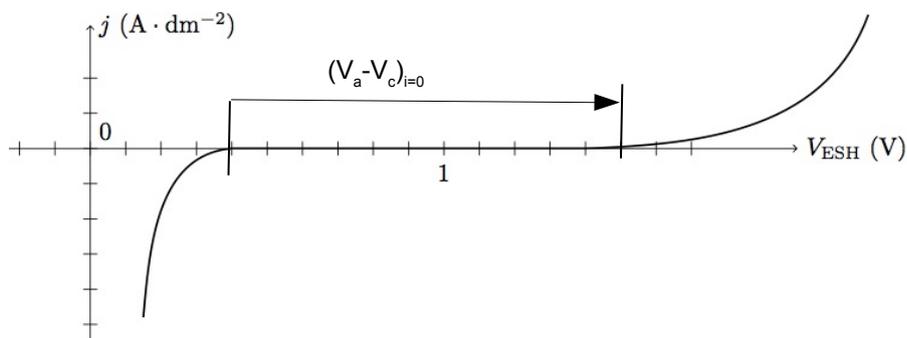
Sur la cathode, le dépôt de cuivre résulte de la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution :



Les trois phénomènes assurant le transport de matière vers l'électrode sont :

- la convection forcée (agitation de la solution) ou naturelle ;
- la migration (déplacement des espèces chargées sous l'effet des champs électriques) ;
- la diffusion.

6) On peut la lire sur le schéma ci-dessous :



On a donc :

$$(V_a - V_c)_{i=0} \approx 1,1 \text{ V}$$

7) Le dépôt de  $m = 1 \text{ kg}$  de cuivre correspond à l'échange de la charge électrique  $Q = \frac{m\mathcal{F}}{M_{\text{Cu}}}$ . Comme le rendement faradique vaut  $\rho = 85\%$ , la charge électrique totale transférée est :

$$Q_{\text{totale}} = \frac{Q}{\rho} = \frac{m\mathcal{F}}{\rho M_{\text{Cu}}}$$

ce qui correspond à une énergie pour une tension  $V = 2,44 \text{ V}$  de :

$$W = Q_{\text{totale}}V = \frac{m\mathcal{F}V}{\rho M_{\text{Cu}}} = 4,96 \text{ MJ}$$