

# Devoir surveillé de Sciences Physiques n°4 du 14-12-2024

— Durée : 4 heures. Solutions —

Calculatrice interdite

## Problème n° 1 – Les coraux marins

Banque PT 2019

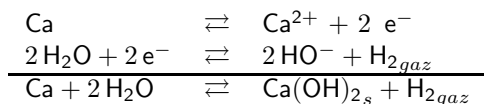
### A. Abondance et propriétés de l'élément calcium

1. Il s'agit des règles de HUND et de KLECHKOWSKI. On classe les électrons dans les orbitales par énergie croissante donc à  $n$  (nombre quantique principal) croissant puis à égalité de niveau d'énergie, on classe à  $n + \ell$  croissant. Pour le calcium, on arrive donc à la structure électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ . Pour le magnésium, on doit retirer 8 au numéro atomique, on a donc  $Z = 12$  et par conséquent la structure électronique est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ .

2. L'atome de calcium obtient la structure électronique du gaz rare de la période précédente en perdant deux électrons. Cela participe à sa stabilité. La configuration électronique de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ .

3. La solution finale est basique puisque l'indicateur coloré a pris la couleur rose, cela signifie que le  $pH$  de la solution est supérieur à 10.

4. Les deux demi-équations électroniques permettent d'écrire le bilan réactionnel en milieu basique à condition d'équilibrer le bilan des transferts électroniques, ici 2 de chaque côté. On a :



On peut donc constater que l'hydroxyde de calcium se forme, il est donc en équilibre avec une petite quantité d'ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  et d'ions  $\text{HO}^-$ . Même si la quantité d'ions hydroxydes est petite, cela suffit pour rendre le  $pH$  basique. On constate parallèlement qu'il se produit un dégagement gazeux de dihydrogène.

5. La maille cristalline du calcium est représentée sur le schéma de la figure 1.

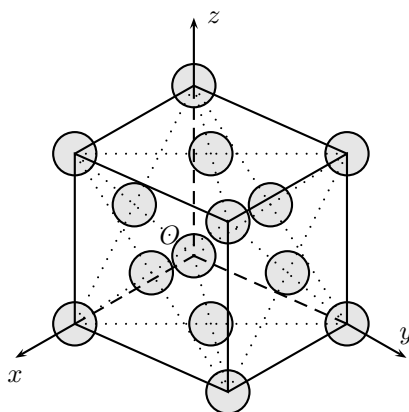


FIGURE 1 – Structure cubique à faces centrées

6. La coordinence est le nombre de plus proches voisins d'un atome quelconque donné. Elle de 12 car il y a 4 atomes dans le plan de celui envisagé à une distance  $a\sqrt{2}/2$ . On en trouve 4 aussi dans le plan juste en-dessous de celui étudié mais aussi 4 dans celui juste au-dessus. Pour déterminer la population de la maille, il faut penser à partager correctement les atomes en fonction de leur position. Lorsqu'ils occupent un coin du cube, il y a un partage entre 8 mailles et sur une face le partage est effectué entre 2 mailles. On a donc :  $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ . La condition de tangence entre deux atomes s'effectue sur la diagonale d'une face. On a donc  $4R_{\text{Ca}} = a\sqrt{2}$ .

7. Les sites tétraédriques sont au centre de chaque petit cube de rayon  $a/2$  de la maille conventionnelle. Ils sont donc 8 appartenant en totalité à la maille. Pour les sites octaédriques, il y a un au centre de la maille et un

centré au milieu de chaque arête. Or, il y a 12 arêtes partagées entre 4 mailles, le nombre de sites octaédriques est  $1 + \frac{12}{4} = 4$ . En résumé, il y a **8 sites t et 4 sites o**.

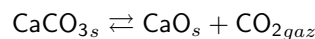
8. En raisonnant sur le site octaédrique centré dans la maille, on peut constater que  $2r_{so} + 2R_{Ca} = a = 2\sqrt{2}R_{Ca}$ . On en déduit que  $r_{so} = (\sqrt{2} - 1)R_{Ca} \simeq 80 \text{ pm}$ . Pour le site tétraédrique, il faut raisonner sur la grande diagonale du cube d'arête  $a/2$ . Cette diagonale possède une longueur  $\frac{a}{2}\sqrt{3}$ , elle correspond à  $2r_{st} + 2R_{Ca}$ . On peut donc en déduire que  $r_{st} = (\sqrt{\frac{3}{2}} - 1)R_{Ca} \simeq 45 \text{ pm}$ .

9. L'alliage calcium-magnésium est un alliage **de substitution** puisque le rayon de l'atome de magnésium est de 150 pm supérieur aux rayons des deux types de sites. Il ne peut se placer dedans. Il doit alors remplacer un atome de calcium dans le réseau cristallin.

10. On a  $m_{Ca_3(PO_4)_2} = \frac{12}{4} \text{ kg}$ . Il faut encore calculer la fraction massique du calcium dans le phosphate de calcium. On a  $x = \frac{3M_{Ca}}{3M_{Ca} + 2M_P + 8M_O} = 0,39$ . On en déduit que la masse de calcium dans le corps est  $m_{Ca} = xm_{Ca_3(PO_4)_2} \simeq 1,2 \text{ kg}$ .

11. Il faut donc renouveler 20% du calcium en un an, c'est-à-dire environ 240 g. Pour un jour, cela représente donc environ  $\frac{2}{3} \text{ g}$ . Comme le lait en apporte 1,1 g par litre, il faudrait consommer **0,6 L** de lait par jour. Il est vraisemblable que l'on en consomme moins en moyenne mais, heureusement, le lait n'est pas notre seul apport en calcium. Il y a encore tous les produits dérivés comme les fromages et les yaourts, mais aussi d'autres aliments.

## B. Calcination du carbonate de calcium



12. La constante d'équilibre est :  $K^\circ(T) = \frac{p_{CO_2}}{p^\circ} = \frac{p}{p^\circ}$ . Si l'on fixe un paramètre intensif comme la température, il est possible d'arriver à un état d'équilibre mais la pression sera alors fixée à la valeur imposée par la constante d'équilibre. Au contraire, si l'on veut fixer à la fois la température et la pression, le système va évoluer jusqu'à disparition d'une des espèces présentes. Il y a rupture d'équilibre.

13. On applique la loi de HESS :  $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H_{CaO}^\circ + \Delta_f H_{CO_2}^\circ - \Delta_f H_{CaCO_3}^\circ$ . On trouve  $\Delta_r H^\circ = 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La réaction est endothermique puisque  $\Delta_r H^\circ > 0$ . On procède de la même façon pour l'entropie standard de réaction. On arrive à  $\Delta_r S^\circ = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On constate que  $\Delta_r S^\circ > 0$ , cela est cohérent avec le fait que le désordre augmente dans le système avec la production d'un gaz.

14. La réaction étant endothermique, la réaction sera favorisée dans le sens direct si la température augmente. En effet, augmenter  $T$  passe par un apport d'énergie que le système va tenter de contrer en évoluant dans le sens qui consomme de l'énergie à savoir le sens endothermique. La pression intervient dans le quotient réactionnel et dans la constante d'équilibre par le fait. On a  $Q = \frac{p}{p^\circ}$ . Si on augmente  $p$  à partir de l'équilibre donc à partir de  $p_{eq}$ , le quotient réactionnel augmente. L'évolution s'effectuera donc dans le sens indirect pour faire diminuer le quotient réactionnel et revenir à  $K^\circ(T)$ . On peut aussi évoquer la loi de modération en disant que le système va évoluer dans le sens qui produit le moins de gaz pour tenter de contrer une augmentation de la pression. Finalement pour optimiser la formation de la chaux, il faut opérer à **basse pression et haute température**.

15. À 1000 K, on est largement au-delà des conditions atmosphériques habituelles. Un tel système ne peut subsister que si il y a un apport d'énergie. C'est le cas pour une réaction exothermique et donc cela **ne peut pas** être envisagé pour une réaction endothermique.

16. On a :  $K^\circ(T) = \frac{p_{CO_2}}{p^\circ} = \frac{p_{eq}}{p^\circ} = 0,20$ .

17. Si l'on note  $\xi_{eq}$  l'avancement de la réaction à l'équilibre, on peut écrire par la loi des gaz parfaits que  $p_{eq}V = \xi_{eq}RT$ . Comme  $p_{eq} = 0,2 \text{ bar}$  d'après l'expression de la constante d'équilibre, on peut déterminer  $\xi_{eq} = K^\circ(T) \frac{p^\circ V}{RT} = 0,022 \text{ mol}$ . La composition du système est donc de **0,022 mol de CaO<sub>s</sub> et CO<sub>2gaz</sub>**. Il reste aussi **0,078 mol de CaCO<sub>3s</sub>**.

18. Si l'on considère la pression d'équilibre comme réalisée, cela voudrait dire que l'avancement de 0,22 mol, dix fois plus grand qu'à la question précédente puisque le volume a été multiplié par 10. Un tel avancement est impossible en partant de 0,1 mol de carbonate de calcium. Cela signifie qu'il y a eu rupture d'équilibre. La

totalité de  $\text{CaCO}_3$  a disparu. Il y a  $\boxed{0,1 \text{ mol de CaO}_s \text{ et CO}_{2\text{gaz}}}$  dans le réacteur. La pression est obtenue en appliquant la loi des gaz parfaits :  $p = \frac{\xi_{fin}RT}{V} = 0,09 \text{ bar}$ .

19. L'allure de la courbe de variation de pression  $P$  dans le réacteur en fonction de son volume est donnée à la figure 2. On peut remarquer 2 phases distinctes. La première où la pression d'équilibre reste la même puisqu'elle est fixée par la température par le biais de la constante d'équilibre. Ensuite, il y a rupture d'équilibre et le nombre de moles de  $\text{CO}_{2\text{gaz}}$  ne varie plus, il reste égal à 0,1 mol. Puisque la température est toujours maintenue, on arrive à  $p = \frac{n_{\text{CO}_2}RT}{V}$  qui donne une forme hyperbolique à la courbe. Le volume critique est réalisé lorsque  $V_c = \frac{\xi_{fin}RT}{K^{\circ}p^{\circ}} = 46 \text{ L}$ .

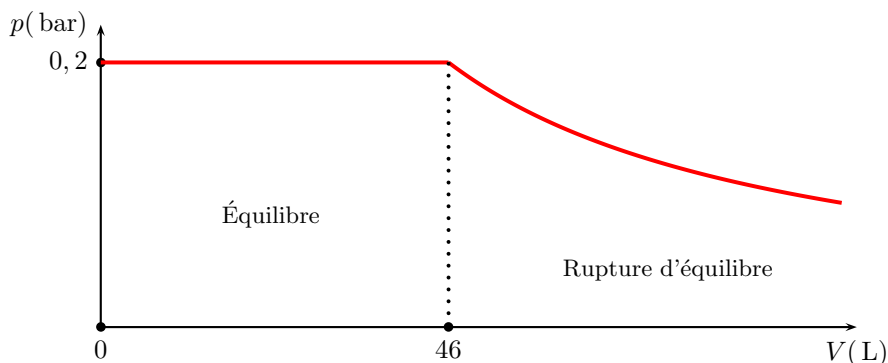


FIGURE 2 – Courbe d'évolution de la pression dans le réacteur

### C. Cinétique de la dissolution du carbonate de calcium dans une solution acide

20. L'acide chlorhydrique est un acide fort, il se dissocie complètement. Comme sa concentration est  $c_a = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on aura  $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le  $pH$  de la solution est relativement bas :  $\boxed{pH = 1,0}$ .

#### Première méthode

21. On utilise la loi des gaz parfaits :  $\boxed{n_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}V}{RT}}$ .

22. Au vu de la stœchiométrie de la réaction, on a  $x = n_{\text{CO}_2}$ . Grâce à la relation précédente, on obtient  $\boxed{x = 2,87 \text{ mmol}}$ .

#### Deuxième méthode

23. Par définition d'une concentration, on a  $[\text{H}^+] = \frac{n_{\text{H}^+}}{V_0}$  et au départ, on avait  $n_a = c_a V_0$ . En construisant un tableau d'avancement de la réaction de dosage, on trouve facilement que  $\boxed{n_{\text{H}^+} = c_a V_0 - 2x}$ . À la date  $t = 10 \text{ s}$ , on a  $n_{\text{H}^+} = 9 \text{ mmol}$ . Comme  $x = \frac{c_a V_0 - n_{\text{H}^+}}{2}$  et  $c_a V_0 = 10 \text{ mmol}$ , cela permet d'aboutir à  $x_{10 \text{ s}} = 0,5 \text{ mmol}$ .

24. Les deux méthodes sont plutôt  $\boxed{\text{cohérentes}}$  même si l'on peut constater qu'il y a de petits écarts entre les deux valeurs d'avancement au cours du temps.

25. La vitesse de réaction par rapport à  $[\text{H}^+]$  est  $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}^+]}{dt}$ . Si la réaction possède un ordre  $\alpha$  par rapport aux ions hydronium, cette vitesse s'exprime aussi  $v = k [\text{H}^+]^\alpha$ .

26. Si l'on que la réaction est d'ordre 0, alors on a  $-\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = k$ , ce qui donne  $-\frac{1}{2} \frac{dn_{\text{H}^+}}{dt} = kV_0$ . L'intégration conduit à  $n_{\text{H}^+} = c_a V_0 - 2kV_0 t$ . On peut donc trouver que l'avancement obéit à  $\boxed{x = kV_0 t}$  grâce à la relation  $x = \frac{c_a V_0 - n_{\text{H}^+}}{2}$ .

27. L'équation différentielle pour l'ordre 1 est  $-\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = k [\text{H}^+]$ . Il est équivalent de travailler avec la quantité de matière en ions hydronium :  $-\frac{1}{2} \frac{dn_{\text{H}^+}}{dt} = kn_{\text{H}^+}$ . On écrit cette équation différentielle sous la forme  $\frac{dn_{\text{H}^+}}{dt} + 2kn_{\text{H}^+} = 0$ . La solution est simple :  $n_{\text{H}^+} = c_a V_0 \exp -2kt$ . Cela permet d'écrire que  $c_a V_0 \exp -2kt = c_a V_0 - 2x$ . À partir de là, on arrive facilement à  $\boxed{\ln \frac{c_a V_0 - 2x}{c_a V_0} = -2kt}$ .

28. Pour l'ordre 2, on écrit  $-\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = k [\text{H}^+]^2$ . En séparant les variables, on arrive à  $-\frac{d[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2} = 2k dt$ . Cela s'intègre selon  $\frac{1}{[\text{H}^+]} - \frac{1}{[\text{H}^+]_0} = 2kt$ . On fait intervenir la quantité de matière pour arriver  $\frac{V_0}{n_{\text{H}^+}} - \frac{1}{c_a} = 2kt$ . Il est

temps d'introduire l'avancement  $x$  pour arriver à la relation :  $\frac{1}{c_a V_0 - 2x} - \frac{1}{c_a V_0} = \frac{2kt}{V_0}$ .

29. La meilleure régression linéaire est celle du troisième graphe pour laquelle le coefficient de corrélation est  $R^2 = 0,9976$ , c'est pour cette modélisation qu'il est le plus proche de 1. On a donc un **ordre 2**. La pente du graphique est  $\frac{2k}{V_0} = 1,4318 \text{ SI}$  d'où une constante de vitesse  $k = 7,2 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ .

30. Avec la loi cinétique  $\frac{1}{[\text{H}^+]} - \frac{1}{[\text{H}^+]_0} = 2kt$ , on peut déterminer l'expression du temps de demi-réaction. On trouve  $t_{1/2} = \frac{1}{2k[\text{H}^+]_0}$ . En prenant  $2k \simeq 0,1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $pH = 8$ , ce qui veut dire  $[\text{H}^+]_0 = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on arrive à  $t_{1/2} \simeq 10^9 \text{ s}$ , cela représente une durée de 30 ans. Par contre, si les océans s'acidifient, alors on peut imaginer que l'on ait  $pH = 7$  d'où  $[\text{H}^+]_0 = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le temps de demi-réaction est 10 fois plus petit :  **$t_{1/2} = 3 \text{ ans}$** . Avec une durée aussi courte, on peut craindre de voir les coraux disparaître rapidement.

## Problème n° 2 – Microscopie photothermique

Agrégation interne 2011

### A. Équation de la chaleur

1. On considère un système fermé  $\Sigma$  défini par une surface fermée  $S$  définissant un volume  $V$ . L'énergie qui sort de la surface par unité de temps, c'est-à-dire la puissance, correspond au flux de  $\vec{j}_m$  donné par  $\iint_S \vec{j}_m \cdot d\vec{S}$ . Cette intégrale représente la puissance qui sort car, par convention, la normale à la surface est orientée vers l'extérieur. En l'absence de terme de création à l'intérieur du système, cette puissance correspond à la diminution d'énergie de  $\Sigma$  par unité de temps :  $\iint_S \vec{j}_m \cdot d\vec{S} = -\frac{dE_\Sigma}{dt}$ . À l'aide de la capacité thermique volumique, on peut écrire que  $E_\Sigma = \iiint_V C_m T_m dV$ . Le bilan énergétique traduit donc :  $-\iint_S \vec{j} \cdot d\vec{S} = \frac{d}{dt} \iiint_V C_m T_m dV$ . On utilise alors le théorème de GREEN-OSTROGRADSKI  $\iint_S \vec{j} \cdot d\vec{S} = \iiint_V \text{div } \vec{j}_m dV$  et on arrive à l'intégrale  $\iiint_V \left( \text{div } \vec{j}_m + C_m \frac{\partial T_m}{\partial t} \right) dV = 0$ . Cette expression étant valable quel que soit le volume  $V$  choisi, on arrive donc bien à :  **$\text{div } \vec{j}_m + C_m \frac{\partial T_m}{\partial t} = 0$** .

2. La loi de FOURIER est  $\vec{j}_m = -\lambda_m \overrightarrow{\text{grad}} T_m$ . Comme on sait que  $\text{div } \overrightarrow{\text{grad}} T_m = \Delta T_m$  (laplacien de  $T_m$ ), on peut donc écrire l'équation de diffusion thermique  **$\lambda_m \Delta T_m = C_m \frac{\partial T_m}{\partial t}$** .

3. Pour la nanosphère d'or, on doit faire figurer un terme supplémentaire dans le bilan énergétique puisque celle-ci absorbe de l'énergie du laser. On fait donc figurer un terme de création  $-\iint_S \vec{j} \cdot d\vec{S} + \iiint_V p_{abs} dV = \frac{dE_\Sigma}{dt}$ . On suit ensuite la même démarche qu'avant en utilisant  $C$  et  $\lambda$  et on trouve donc le terme supplémentaire proposé par l'énoncé :  **$C \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T + p_{abs}(t)$** .

### B. Régime permanent dans le cas d'une puissance constante

4. Le gel qui constitue le milieu entourant la sphère est supposé s'étendre assez loin de celle-ci pour que l'on puisse le considérer comme infini. La symétrie de la nanosphère d'or va donc imposer par les conditions aux limites en  $r = a$ , la symétrie sphérique à savoir qu'il y a **invariance en  $\theta$  et  $\varphi$** . Ceci étant, cette hypothèse de l'énoncé peut être débattue car elle suppose que l'éclairage de la sphère par le laser est isotrope, ce qui en pratique est plutôt difficile à réaliser... Comme le régime est supposé stationnaire, cela assure aussi l'indépendance avec  $t$ . La température ne dépend donc que de  $r$ .

5. Puisque  $\frac{\partial}{\partial t} = 0$ , on en déduit que  $\Delta T_m = 0$  et  $\Delta T = -\frac{p_0}{\lambda}$ . En tenant compte de l'expression du laplacien en coordonnées sphériques, on a donc  **$\frac{1}{r} \frac{d^2(rT_m)}{dr^2} = 0$**  et  **$\frac{1}{r} \frac{d^2(rT)}{dr^2} = -\frac{p_0}{\lambda}$** .

6. On a  **$\frac{d^2 u_m}{dr^2} = 0$**  et  **$\frac{d^2 u}{dr^2} = -\frac{p_0}{\lambda} r$** .

7. Comme le voit de façon évidente dans l'équation différentielle précédente,  $u_m$  est une fonction affine de  $r$ . On a donc  $rT_m = \alpha r + \beta$ . Pour  $r \gg a$ , on peut logiquement supposer que  $\beta \ll \alpha r$ , car il n'y a aucune raison que le terme  $\beta$  ne soit pas borné. Comme alors  $T = T_0$ , on en déduit que  $rT_m = rT_0$  et donc que  $\alpha = T_0$ . On se place à l'autre limite du milieu  $r = a$  et on écrit que  $T_m(r = a) = T(a)$  vérifie l'équation :  $aT(a) = aT_0 + \beta$ . On a donc  $\beta = a(T(a) - T_0)$ . On arrive donc bien à :  **$T_m(r) = T_0 + \frac{a}{r}(T(a) - T_0)$** .

8. Dans l'or, on a  $\frac{d^2 u}{dr^2} = -\frac{p_0}{\lambda} r$ . On intègre et on obtient  $\frac{du}{dr} = -\frac{p_0}{2\lambda} r^2 + \alpha'$ . En intégrant encore une fois, on trouve  $u(r) = -\frac{p_0}{6\lambda} r^3 + \alpha' r + \beta'$ . Cela permet d'écrire que la température est  $T(r) = \frac{\beta'}{r} + \alpha' - \frac{p_0}{6\lambda} r^2$ . Lorsque  $r = 0$ , il n'est pas raisonnable physiquement d'envisager que la température diverge car alors le flux d'énergie

surfacique  $\vec{j}$  serait infini ! La seule solution physique acceptable est  $\beta' = 0$ . L'autre condition aux limites exprime simplement le fait que  $T(r = a) = T(a)$ . La loi de température est donc :  $T(r) = T(a) + \frac{p_0}{6\lambda}(a^2 - r^2)$ .

9. Le vecteur densité de flux thermique  $\vec{j}$  est forcément continu au passage de la surface de la nanosphère, sinon cela voudrait dire que localement, il y aurait accumulation ou défaut d'énergie. La température ne pourrait que varier au cours du temps, ce qui est contraire à l'hypothèse de régime permanent. On a  $\vec{j} = -\lambda \frac{dT}{dr} \Big|_{r=a} \vec{e}_r$  et  $\vec{j}_m = -\lambda_m \frac{dT_m}{dr} \Big|_{r=a} \vec{e}_r$ . À partir des lois établies précédemment, on arrive à  $\frac{dT}{dr} \Big|_{r=a} = -\frac{p_0 a}{3\lambda}$  et  $\frac{dT_m}{dr} \Big|_{r=a} = -\frac{T(a) - T_0}{a}$ . On peut donc exprimer la température à la surface de la sphère  $T(a) = T_0 + \frac{p_0 a^2}{3\lambda_m}$ .

10. Comme la puissance volumique est constante sur toute la sphère, on a  $P_0 = p_0 \frac{4}{3}\pi a^3$ . En utilisant cette expression et les lois de température précédentes, on arrive à :  $T(r) = T_0 + \frac{P_0}{4\pi a} \left[ \frac{1}{\lambda_m} + \frac{1}{2\lambda} \left( 1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \right]$ .

11. Avec les valeurs numériques proposées, on constate que  $\frac{1}{2\lambda} \ll \frac{1}{\lambda_m}$ . On peut donc négliger dans l'expression précédente de la température la contribution du terme faisant intervenir  $\lambda$ . Ainsi, on constate que la température de la sphère d'or ne dépend plus de  $r$  et donc peut se confondre avec la température de surface. Une telle situation est caractéristique des bons conducteurs thermiques, il n'y aura en leur sein que de faibles gradients de température puisque les flux thermiques sont forcément bornés. On a donc :  $T(r) \simeq T_0 + \frac{P_0}{4\pi a \lambda_m} = T(a)$ .

## C. Chauffage sinusoïdal de la sphère

### Estimation de la température de surface de la sphère

12. Pour établir cette équation, il suffit d'exprimer le fait que la puissance absorbée à cause du laser doit nécessairement correspondre soit à la puissance qui sort de la sphère, soit à de l'accumulation d'énergie dans la sphère. Les deux premiers termes de l'équation proposée correspondent de façon évidente à ceux que nous venons d'évoquer, quant au troisième, il faut juste faire attention que l'accumulation d'énergie doit être pensée sous forme volumique puisque l'on considère  $T = T(r, t)$ . Du fait de la symétrie sphérique, on raisonne sur une couche en forme de peau d'orange de rayon  $r$ , d'épaisseur  $dr$  et donc de volume élémentaire  $dV = 4\pi r^2 dr$ . L'énergie de la sphère est  $E_\Sigma = \int_0^a CT(r, t) 4\pi r^2 dr$ . On a donc bien :  $P_{abs}(t) = -4\pi a^2 \lambda \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=a^-} + 4\pi C \frac{d}{dt} \left[ \int_0^a r^2 T(r, t) dr \right]$ .

13. Si l'on considère la température comme uniforme malgré le fait que le régime ne soit plus permanent, on a donc  $\frac{dE_\Sigma}{dt} = \frac{4}{3}\pi a^3 C \frac{dT(a, t)}{dt}$ . En posant  $\delta T(a, t) = T(a, t) - T_0$ , on a égalité des deux dérivées  $\frac{dT(a, t)}{dt} = \frac{d\delta T(a, t)}{dt}$ . Cela prouve donc que :  $4\pi C \frac{d}{dt} \left[ \int_0^a r^2 T(r, t) dr \right] = \frac{4}{3}\pi a^3 C \frac{d\delta T(a, t)}{dt}$ .

14. On écrit à nouveau que  $\lambda \frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=a^-} = \lambda_m \frac{\partial T_m(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=a^+}$  et comme on suppose que  $\frac{\partial T_m(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=a^+} = \frac{T_0 - T(a, t)}{a} = -\frac{\delta T(a, t)}{a}$ , on arrive à  $\frac{\partial T(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=a^-} = -\frac{\lambda_m}{\lambda} \frac{\delta T(a, t)}{a}$ .

15. On obtient immédiatement l'équation différentielle  $\frac{P_{abs}(t)}{4\pi \lambda_m a} = \delta T(a, t) + \tau \frac{d\delta T(a, t)}{dt}$  à condition de poser  $\tau = \frac{Ca^2}{3\lambda_m}$ .

16. On trouve :  $\tau = 1,4 \times 10^{-10}$  s. Ce temps caractéristique est très rapide.

17. On constate que  $\Omega\tau \ll 1$ . Si on passe temporairement en notation complexe, on peut écrire que  $\delta T(a, t) + \tau \frac{d\delta T(a, t)}{dt} = \delta T(a, t) [1 + j\Omega\tau]$ . On voit tout de suite que  $1 + j\Omega\tau \simeq 1$ . On peut penser le problème comme celui d'un filtre passe-bas pour lequel, on se situe très clairement dans la bande passante ! On peut écrire que son gain est de 1 et par conséquent que :  $\delta T(a, t) = \frac{P_0}{4\pi \lambda_m a} (1 + \cos \Omega t)$ .

18. L'élévation moyenne de la température est  $\overline{\delta T}(a) = \frac{P_0}{4\pi a \lambda_m} = \frac{\sigma_{abs} I_0}{4\pi a \lambda_m}$ . On trouve que  $\overline{\delta T}(a) = 5,0^\circ\text{C}$ .

### Température du gel autour de la sphère

19. L'équation de diffusion thermique dans le gel entourant la sphère a été établie au début du problème  $C_m \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_m \Delta T_m$ . On en déduit l'équation suivante  $\Delta T_m = \frac{1}{D_m} \frac{\partial T}{\partial t}$  où  $D_m$  est la  $\boxed{\text{diffusivité thermique}}$  en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

20. On trouve dans un premier temps que  $\frac{1}{r} \frac{\partial^2(rT_m)}{\partial r^2} = \frac{1}{D_m} \frac{\partial T_m}{\partial t}$ . En passant  $r$  dans le second membre de l'égalité et en posant  $u_m = rT_m$ , on trouve l'équation différentielle  $\frac{\partial^2 u_m}{\partial r^2} = \frac{1}{D_m} \frac{\partial u_m}{\partial t}$ .

21. On a  $\frac{\partial u_m}{\partial t} = -\Omega U \exp\left(-\frac{r-a}{r_{th}}\right) \sin\left(\Omega t - \frac{r-a}{r_{th}}\right)$ . On calcule ensuite les dérivées successives en  $r$ . On obtient tout d'abord  $\frac{1}{U} \frac{\partial u_m}{\partial r} = -\frac{1}{r_{th}} \exp\left(-\frac{r-a}{r_{th}}\right) \cos\left(\Omega t - \frac{r-a}{r_{th}}\right) + \frac{1}{r_{th}} \exp\left(-\frac{r-a}{r_{th}}\right) \sin\left(\Omega t - \frac{r-a}{r_{th}}\right)$ . Le calcul de la

dérivée seconde fait apparaître une simplification des termes en cosinus pour donner finalement  $\frac{\partial^2 \tilde{u}_m}{\partial r^2} = -\frac{2U}{r_{th}^2} \exp\left(-\frac{r-a}{r_{th}}\right) \sin\left(\Omega t - \frac{r-a}{r_{th}}\right)$ . En utilisant ces deux calculs de dérivées dans l'équation de diffusion thermique, on constate bien que la forme proposée est solution à condition de poser  $\frac{2}{r_{th}^2} = \frac{\Omega}{D_m}$ , ce qui revient à définir :

$$r_{th} = \sqrt{\frac{2D_m}{\Omega}}$$

**22.** On trouve  $D_m = 1,4 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et ensuite  $r_{th} = 250 \text{ nm}$ . On constate que l'on a  $r_{th} \gg a$ . L'augmentation de température de la surface de la sphère d'or se fait sentir assez loin de cette sphère dans le gel.

**23.** À la surface de la sphère, on a  $\tilde{u}_m(a, t) = U(1 + \cos \Omega t)$ . On en déduit que  $\delta T_m(a, t) = \frac{U}{a}(1 + \cos \Omega t)$ . Avec la continuité de la température en  $r = a$ , on a  $T(a, t) - T_0 = \frac{P_0}{4\pi\lambda_m a}(1 + \cos \Omega t)$ . On en déduit que  $\frac{U}{a} = \frac{P_0}{4\pi\lambda_m a}$ . On

peut donc donner l'expression de la température  $T_m(r, t) = T_0 + \frac{P_0}{4\pi\lambda_m r} \left[ 1 + \exp\left(-\frac{r-a}{r_{th}}\right) \cos\left(\Omega t - \frac{r-a}{r_{th}}\right) \right]$ .

**24.** On commence par effectuer la moyenne temporelle de l'écart de température :  $\langle T_m(r, t) - T_0 \rangle_t = \frac{P_0}{4\pi\lambda_m r} \frac{1}{r}$ . Il faut maintenant calculer la moyenne sur le volume de la sphère. En fait cela revient à calculer la moyenne  $I$  du terme  $\frac{1}{r}$  sur le volume de la sphère. On a  $I = \frac{3}{4\pi r_{th}^3} \int_0^{r_{th}} \left(\frac{1}{r}\right) 4\pi r^2 dr$ . On trouve après un calcul simple que  $I = \frac{3}{2r_{th}}$ . La moyenne temporelle et spatiale de l'écart de température est donc  $\langle T_m(r, t) - T_0 \rangle_{t,r} = \overline{\delta T}_m = \frac{3P_0}{8\pi\lambda_m r_{th}}$ .

Comme on a vu avant que  $\overline{\delta T}(a) = \frac{P_0}{4\pi\lambda_m a}$ , on en déduit que :  $\overline{\delta T}_m = \overline{\delta T}(a) \frac{3a}{2r_{th}}$ .

**25.** On trouve :  $\overline{\delta T}_m = 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ces nanosphères d'or chauffées ont été proposées comme sondes destinées à observer le mouvement d'assemblages moléculaires en milieu cellulaire vivant, on peut supposer que le milieu vivant peut supporter une élévation de température de cet ordre. De toute façon, lorsque nous avons de la fièvre, ce sont plusieurs degrés que nos cellules supportent.