

## DS 7 Correction Sujet 1

### Problème 1 : étude de l'alliage 2024

**II.A.1** L'alliage 2024 ne peut être un alliage interstitiel que si les atomes de cuivre sont assez petits pour se glisser dans les interstices de la maille d'aluminium. Le plus grand site interstitiel dans une maille cubique à faces centrées est le site octaédrique présent au milieu de chaque arête et au centre du cube (voir schéma ci-contre). Le rayon maximal d'un atome placé dans cette position vérifie

$$a = 2r_{\max} + 2r_{\text{Al}}$$

où  $a$  est le paramètre de maille de l'aluminium et  $r_{\text{Al}}$  le rayon d'un atome d'aluminium.

Pour déterminer le paramètre de maille de l'aluminium, on peut supposer que le réseau cristallin de l'aluminium est compact : les atomes d'aluminium sont en contact le long de chaque diagonale de face. Ainsi,

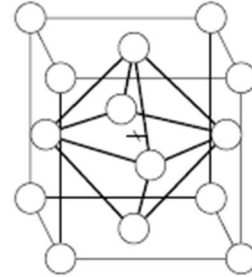
$$a\sqrt{2} = 4r_{\text{Al}}$$

Par conséquent,

$$r_{\max} = \frac{4}{2\sqrt{2}} r_{\text{Al}} - r_{\text{Al}}$$

d'où

$$r_{\max} = (\sqrt{2} - 1) r_{\text{Al}} = 59 \text{ pm}$$



On peut aisément vérifier que les sites tétraédriques, situés aux centres des cubes d'arête moitié de la maille cubique à faces centrées, sont plus petits que les sites octaédriques. Leur taille est déterminée par les contacts le long de la diagonale de ce cube, ce qui donne

$$2r_{\text{Al}} + 2r_{\text{tét}} = \frac{a}{2}\sqrt{3}$$

d'où

$$r_{\text{tét}} = \left( \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) r_{\text{Al}} = 32 \text{ pm}$$

Un atome de cuivre a, d'après l'annexe 4, un rayon de 128 pm et est donc beaucoup trop gros pour se placer dans un interstice d'une matrice d'aluminium. Par conséquent, **l'alliage 2024 est un alliage de substitution.**

En règle générale, les alliages de substitution sont obtenus lorsque les rayons des atomes constituants sont similaires, comme dans le cas étudié ici. Lorsque les tailles des atomes sont très différentes, on obtient des alliages d'insertion et les atomes les plus petits occupent les interstices du réseau formé par les atomes les plus gros.

**II.A.2.a** Une maille de la phase  $\beta$  de l'alliage comprend quatre atomes de cuivre placés sur une face, donc partagés entre deux mailles et comptant pour un demi, soit au total **deux atomes de cuivre**.

Chacun des huit atomes d'aluminium situés sur un sommet compte pour un huitième, les quatre atomes situés au milieu d'une arête comptent chacun pour un quart, les deux au milieu d'une face pour un demi, et enfin celui situé au centre de la maille pour un :

$$Z_{\text{Al}} = 8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 4$$

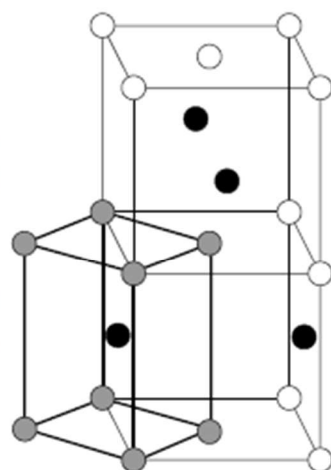
On obtient donc un total de **quatre atomes d'aluminium**.

La formule chimique de la phase  $\beta$  est ainsi  $\text{Al}_2\text{Cu}$ .

**II.A.2.b** Les atomes de cuivre de la phase  $\beta$  ont huit voisins représentés en gris dans le schéma ci-contre. Ils sont donc **octacoordinés** (voir schéma ci-contre).

**II.A.2.c** Il a été déterminé à la question II.A.2.a qu'une maille de la phase  $\beta$ , de volume  $V_\beta$ , contient le motif  $\text{Al}_4\text{Cu}_2$ , ce qui donne une masse volumique

$$\rho = \frac{4 M_{\text{Al}} + 2 M_{\text{Cu}}}{N_A V_\beta} = 4,1 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$



significativement supérieure à celle de l'aluminium pur, à savoir  $2,7 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ .

La phase  $\beta$  ne représente toutefois qu'une toute petite partie de l'alliage 2024, ce qui permet à la masse volumique moyenne de ce dernier ( $2,77 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ ) de rester très proche de celle de l'aluminium pur. L'intérêt de la présence du cuivre (mais également de magnésium, présent à environ 1,5 % dans l'alliage) est d'améliorer les caractéristiques mécaniques de l'aluminium.

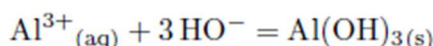
**II.B.1.a** La réduction en poudre de l'alliage permet d'**augmenter la surface de contact du solide avec la solution** et, par conséquent, de **favoriser la cinétique de la réaction** entre eux.

**II.B.1.b** Les domaines A, B et C en haut du diagramme correspondent aux espèces les plus oxydées, ici celles d'aluminium(III). De gauche à droite, on trouve les composés du plus acide au plus basique. Les relations entre les espèces proposées peuvent être écrites



Ainsi,  $\boxed{\text{A} = \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} \quad \text{B} = \text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})} \quad \text{C} = \text{AlO}_2^-_{(\text{aq})} \quad \text{D} = \text{Al}_{(\text{s})}}$

**II.B.1.c** Le produit de solubilité  $K_s$  de l'hydroxyde d'aluminium, qui correspond à la réaction



est donné par l'énoncé, de sorte que l'on peut calculer la concentration en ions hydroxyde dans la solution d'aluminium de concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . À l'apparition du précipité,

$$K_s = C [\text{HO}^-]^3$$

Le pH de la solution est donné par

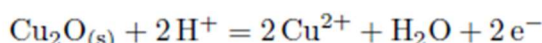
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = \text{p}K_e + \log [\text{HO}^-]$$

d'où

$$\text{pH} = \text{p}K_e + \frac{1}{3} \log \left( \frac{K_s}{C} \right) = 4,0$$

ce qui correspond bien à la valeur lue sur le diagramme de la figure 14.

**II.B.1.d** La demi-équation électronique considérée est

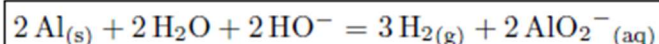
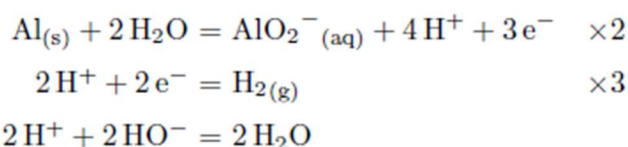


La loi de Nernst appliquée à ce couple donne ainsi

$$\begin{aligned} E &= E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left[ \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^2} \right] \\ &= E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln ([\text{Cu}^{2+}]) - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln [\text{H}^+] \\ E &= E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln ([\text{Cu}^{2+}]) + 0,059 \text{ pH} \end{aligned}$$

La pente de la droite séparant les domaines de  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$  est **+0,059 V**.

**II.B.1.e** D'après le diagramme potentiel-pH de l'aluminium, l'état métallique de cet élément n'est pas stable en présence d'eau : il n'y a pas de recouvrement entre le domaine de stabilité de  $\text{Al}_{(\text{s})}$  et celui de l'eau. Étant donné le pH élevé du milieu, dû à la forte concentration de soude, le produit de l'oxydation par l'eau de l'aluminium est  $\text{AlO}_2^-_{(\text{aq})}$ . On a donc passage de l'aluminium en phase aqueuse selon la réaction



Il est plus facile d'équilibrer dans un premier temps les réactions rédox en milieu acide. Ici toutefois, la réaction a lieu en milieu basique, il ne faut donc pas oublier d'éliminer les ions hydronium en les faisant formellement réagir avec la même quantité d'ions hydroxyde.

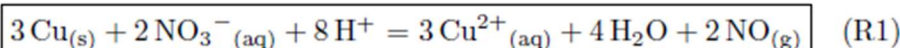
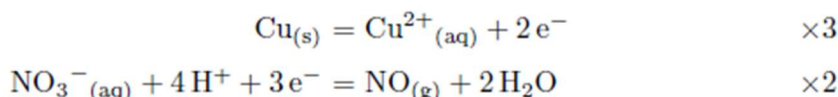


D'après le diagramme potentiel-pH du cuivre, les domaines d'existence du cuivre et de prédominance de l'eau se recouvrent partiellement. Par conséquent,  $\text{Cu}_{(s)}$  est stable en présence d'eau. Quel que soit le pH, **le cuivre ne réagit pas** et est récupéré sous forme solide à la fin de la première phase, alors que l'aluminium passe en solution.

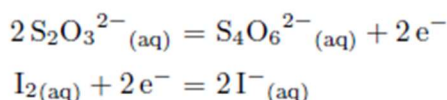
**II.B.1.f** En milieu neutre, l'aluminium est oxydé sous forme d'hydroxyde d'aluminium solide. Il est donc **difficile à séparer** du cuivre métallique, également solide.

**II.B.1.g** Porter le mélange à ébullition présente le triple avantage d'**accélérer la réaction**, s'il restait encore des traces d'aluminium, d'**augmenter l'agitation de la solution**, favorisant ainsi le contact entre phase solide restante et phase aqueuse, et enfin de **purger la solution du dihydrogène dissous**.

**II.B.2** En milieu acide, d'après le diagramme potentiel-pH, l'oxydation du cuivre produit des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . La réduction des ions nitrate fournit le monoxyde d'azote. La réaction est donc



**II.B.3.a** La réaction (R3) est obtenue à partir des demi-équations électroniques



En appliquant la loi de Nernst aux deux couples  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et  $\text{I}_2/\text{I}^-$ , on obtient à l'équilibre

$$E = E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^\circ + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \right) = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \right)$$

soit 
$$\frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}][\text{I}^-]^2}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2[\text{I}_2]} \right) = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ - E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^\circ$$

et finalement, en notant  $K_3^\circ$  la constante d'équilibre de la réaction (R3),

$$\boxed{K_3^\circ = \exp \left( \frac{2\mathcal{F} \left( E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\circ - E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^\circ \right)}{RT} \right) = 1,9 \cdot 10^{18}}$$

La réaction (R3) peut bien être considérée totale.

**II.B.3.b** À l'équivalence de la réaction (R3), on a

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = CV = 2n_{\text{I}_2}$$

et d'après les bilans des réactions (R1) et (R2),

$$n_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}^{2+}} = 2n_{\text{I}_2}$$

ce qui donne

$$n_{\text{Cu}} = CV$$

Cette quantité de cuivre est contenue dans une masse  $m = 1$  g d'alliage, qui présente donc un titre

$$t_{\text{Cu}} = \frac{n_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}}}{m} = \frac{C V M_{\text{Cu}}}{m} = 4,0 \cdot 10^{-2}$$

L'alliage 2024 dosé comprend donc **4 % en masse de cuivre**.

| C'est bien la valeur fournie à la question II.A !

**II.B.3.c** La répétition du dosage permet d'en **augmenter la précision** et d'en **estimer l'erreur**. Par ailleurs, si une précision suffisante est atteinte, d'éventuelles **inhomogénéités** de l'alliage peuvent également être étudiées.

**II.C.1.a** La réaction (R5) est, par définition, la réaction de formation de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Son enthalpie standard de réaction est donc

$$\Delta_r H_5^\circ = \Delta_f H^\circ = -1\,700 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction est exothermique, comme on peut s'y attendre pour une combustion.

L'entropie standard de la réaction est obtenue selon

$$\Delta_r S_5^\circ = S_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ - 2 S_{\text{Al}}^\circ - \frac{3}{2} S_{\text{O}_2}^\circ = -311 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction de formation d'une mole d'alumine s'accompagne de la disparition d'une mole et demie de gaz, limitant ainsi considérablement le désordre du système. Il était donc prévisible que l'entropie du système diminue ( $\Delta_r S^\circ < 0$ ).

Finalement, l'enthalpie libre standard de la réaction est

$$\Delta_r G_5^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -1,61 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction (R5) correspond à une enthalpie libre standard de réaction négative, elle est par conséquent thermodynamiquement favorisée.

**II.C.1.b** Lorsque la réaction (R5) se trouve à l'équilibre à  $T = 298$  K, on a

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \left(\frac{P_{\text{O}_2\text{eq}}}{P^\circ}\right)^{-3/2}$$

donc 
$$P_{\text{O}_2\text{eq}} = P^\circ \exp\left(\frac{2 \Delta_r G^\circ}{3 RT}\right) = 5,8 \cdot 10^{-189} \text{ bar}$$

La pression partielle de dioxygène dans l'air est de 0,2 bar, soit bien au-dessus de la pression d'équilibre : **la transformation est totale**. On peut en conclure qu'**à l'air ambiant, une surface d'aluminium sera toujours recouverte d'une couche d'alumine** (phénomène de passivation).

**II.C.1.c** Tant que la température et la pression partielle en dioxygène restent telles que  $P_{\text{O}_2\text{eq}} < P_{\text{O}_2}$  comme à la question précédente, la transformation n'est pas affectée par ces variations et reste totale.

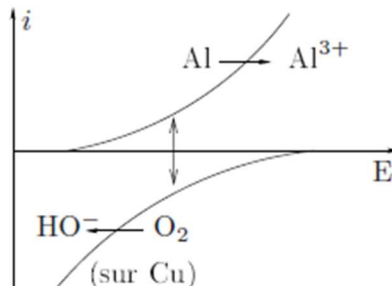
Si un équilibre est atteint ( $P_{\text{O}_2\text{eq}}(T) = P_{\text{O}_2}$ ), une **diminution de température** se traduit par un déplacement de cet équilibre dans le sens exothermique ( $\Delta_r H^\circ < 0$ ), donc dans le sens de **formation de l'alumine**. Une **augmentation de la pression totale** à température constante conduit à un déplacement dans le sens de diminution de la quantité de gaz, donc également dans le sens de la **formation d'alumine**.



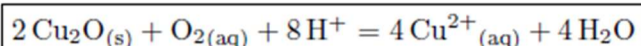
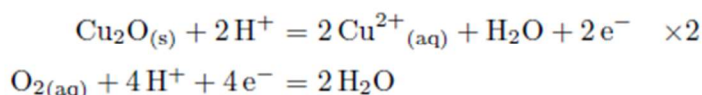
À la température de fusion de l'aluminium, soit  $660^{\circ}\text{C}$ , on obtient encore  $P_{\text{O}_2\text{eq}} = 2.10^{-53}$  bar, il est donc peu réaliste d'envisager un domaine de température et de pression où l'aluminium ne serait pas oxydé.

Toutefois, ces considérations restent purement thermodynamiques et en réalité l'aluminium ne s'oxyde pas complètement. La fine couche d'alumine systématiquement présente à la surface n'est perméable ni à l'oxygène, ni aux électrons, et est donc une excellente protection cinétique contre l'oxydation du reste du matériau. On parle alors de passivation du métal.

**II.C.2** Il existe un potentiel pour lequel les intensités d'oxydation de l'aluminium et de réduction du dioxygène sont opposées et non nulles (voir ci-contre). Par conséquent, la corrosion de l'aluminium par l'air au contact du cuivre a lieu de manière spontanée. **L'aluminium est oxydé, il joue le rôle d'anode.** La réduction du dioxygène s'effectue à la surface du cuivre, **qui joue le rôle de cathode.**



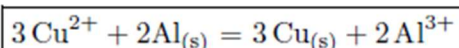
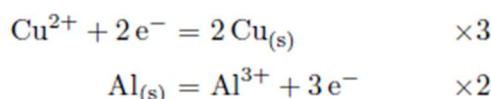
**II.C.3.a** L'oxydation de l'oxyde de cuivre (I) par le dioxygène a pour bilan



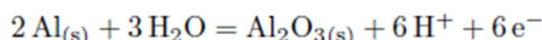
**II.C.3.b** La présence d'ions  $\text{H}^+$  en excès tend à déplacer l'équilibre de la réaction indiquée à la question précédente dans le sens de formation des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , qui est aussi celui de disparition des ions  $\text{H}^+$ .

Le diagramme potentiel-pH du cuivre (figure 15) confirme ces résultats :  $\text{Cu}_2\text{O}$  n'existe que pour un pH supérieur à 3.

**II.C.4** Comme à la question II.C.2, on peut constater qu'il existe un potentiel pour lequel l'intensité de réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  en Cu est non nulle et opposée à l'intensité d'oxydation de Al en  $\text{Al}^{3+}$ . On a donc la réaction



**II.C.5.a** Initialement, le potentiel appliqué à l'électrode est trop faible pour provoquer son oxydation. Dans la partie (a), ce n'est plus le cas et on observe la formation d'alumine selon la réaction

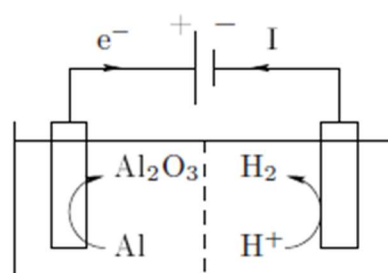


Dans la partie (b) de la courbe, le potentiel serait en théorie assez élevé pour que l'oxydation se poursuive, mais la formation progressive d'une couche d'alumine à la surface de l'électrode empêche les échanges d'électrons et d'ions entre électrode et solution, et donc la circulation du courant.

Dans la partie (c), l'électrode d'aluminium est complètement passivée par une couche dense d'alumine : la réaction du métal avec la solution est totalement inhibée.

Le potentiel à partir duquel l'intensité de corrosion décroît est nommé potentiel de Flade, d'après l'électrochimiste allemand Friedrich Flade (1880–1916), qui le premier décrit ce phénomène dans le cas du fer.

**II.C.5.b** L'aluminium que l'on souhaite passiver est employé comme anode et doit donc être connecté à la **borne +** du générateur.



**II.C.5.c** Notons  $S$  la surface de l'électrode d'aluminium et  $I$  la densité de courant circulant dans le circuit avec un potentiel fixé à  $-0,25$  V par rapport à l'électrode de référence. On lit sur la courbe fournie par l'énoncé  $I = 150 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2} = 1,5 \text{ A}.\text{m}^{-2}$ . La quantité d'électrons échangée en  $t = 1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$  est

$$n_{e^-} = \frac{I S t}{\mathcal{F}}$$

Par ailleurs, d'après la demi-équation électronique décrivant le processus de déposition, déterminée à la question II.C.5.a, la quantité d'alumine formée vérifie

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{1}{6} n_{e^-}$$

Connaissant la masse volumique  $\rho = 4.10^3 \text{ kg}.\text{m}^{-3}$  de l'alumine (via sa densité de 4) et sa masse molaire,

$$M = 2 M_{\text{Al}} + 3 M_{\text{O}} = 102,0.10^{-3} \text{ kg}.\text{mol}^{-1}$$

le volume d'alumine est 
$$V_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{n_{\text{Al}_2\text{O}_3} M}{\rho}$$

Finalement, l'épaisseur de la couche d'alumine formée est

$$\ell = \frac{V_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{S} = \frac{I t M}{6 \rho \mathcal{F}} = 2,4.10^{-7} \text{ m}$$

## Problème II : Formation de glace à la surface d'un plan d'eau

(Extrait de X MP 2003)

**1a)** La loi de Fourier est :  $\vec{J}_Q = -\lambda_G \overrightarrow{\text{grad}}(T_G)$ .

Elle devient, pour ce problème unidimensionnel :  $J_{Qz} = -\lambda_G \frac{\partial T_G}{\partial z}$

**1b)** Il s'agit d'un bilan classique pour un volume de glace compris entre les cotes  $z$  et  $z+dz$  et de surface de base quelconque  $S$ . Entre  $t$  et  $t+dt$ , la variation d'énergie de cette « tranche » s'écrit structurellement :

$$d(\delta U) = dm(u(z, t+dt) - u(z, t)) = \rho_G S dz \times \frac{\partial u}{\partial t}(z, t) dt = \rho_G c_G \times \frac{\partial T}{\partial t}(z, t) S dz dt$$

Par ailleurs, le premier principe permet de relier cette variation d'énergie interne au transfert thermique à travers la surface délimitant le système :

$$\frac{d(\delta U)}{dt} = d\Phi^{\text{entrant}} = (j_Q(z, t) - j_Q(z + dz, t)) S = -\frac{\partial j_Q}{\partial z}(z, t) dz S$$

Ainsi, après simplification par  $S dz$ , l'équation locale exprimant le bilan d'énergie est :

$$\rho_G c_G \frac{\partial T_G}{\partial t} = -\frac{\partial j_Q}{\partial z}$$

En la combinant avec la loi de Fourier, on obtient :  $\rho_G c_G \frac{\partial T_G}{\partial t} = \lambda_G \frac{\partial^2 T_G}{\partial z^2}$

**1c)** Les conditions aux limites sont :  $\forall t > 0 \quad T_G(0, t) = T_s \quad \text{et} \quad T_G(\xi(t), t) = T_F$ .

Elles ne permettraient de déterminer  $T_G$  que si on connaissait la fonction  $\xi(t)$ ...

$Rq$  : il n'y a pas lieu d'introduire de conditions initiales car, à  $t = 0$ ,  $\xi$  est nul : il n'y a pas de glace.

**1d)** La phase liquide est en contact thermique avec un système plus froid (la glace). Elle ne peut alors que se refroidir. Mais, étant au départ à la température de fusion  $T_F$  sous la pression d'équilibre correspondante, elle ne peut pas se refroidir et va céder de l'énergie en se solidifiant. La partie non solidifiée ne s'est donc pas refroidie et est restée à la température uniforme  $T_F$ . La densité de courant d'énergie thermique est donc nulle dans la phase liquide (utile pour **2.b.**).

**1e)** Le volume massique de la glace est plus élevé que celui du liquide. Une masse d'eau donnée, une fois solidifiée, occupe donc plus de place qu'avant sa solidification. Comme la paroi est fixe, le liquide est repoussé dans le sens  $z$  croissant. L'eau a une vitesse uniforme perpendiculaire à la paroi fixe.

**2a)** Soit un cylindre de glace de section  $S$  et de hauteur  $\xi(t)$  ; à  $t$ , le volume de ce cylindre est :

$S \xi(t)$  et entre  $t$  et  $t+dt$  ce volume augmente donc de  $S \dot{\xi}(t) dt$  ; la masse de glace augmente

donc de :  $dm = \rho_G S \dot{\xi}(t) dt$

**2b)** Pour la masse  $dm$  (système fermé), la solidification à la température de fusion s'accompagne d'une variation d'enthalpie  $(h_G - h_E) dm = -L dm$  qui, à pression constante et sans travail autre que celui des forces de pression, est égale à l'énergie thermique reçue. Cette dernière intervient uniquement en  $z = \xi(t)$  (à travers la surface  $S$ ) car le courant thermique dans le liquide en  $z = \xi(t+dt)$  est nul (voir **1.d.**). Ainsi, le premier principe



s'écrit (en négligeant la variation d'énergie cinétique du système) :

$$d(\delta H) = (h_G - h_E) dm = -L dm \stackrel{\text{1er principe}}{=} j_Q(\xi(t), t) S dt = -S dt \lambda_G \left. \frac{\partial T_G}{\partial z} \right|_{z=\xi(t)}$$

**2c)** On remplace  $dm$  par l'expression du **2.a)** pour obtenir l'expression attendue :

$$\boxed{\rho_G L \dot{\xi}(t) = \lambda_G \left. \frac{\partial T_G}{\partial z} \right|_{z=\xi(t)}} \quad (1)$$

**3a)** On ne peut atteindre un régime permanent car la condition limite  $T = T_F = \text{Constante}$  est imposée en une position  $\xi$  variable au cours du temps.

$Rq$  :  $T_F \neq T_S$  donc la solution permanente  $T_G$  uniforme égale à  $T_S$  n'est pas possible ici.

**3b)** L'ARQS revient à annuler la dérivée temporelle dans l'équation de la diffusion thermique,

dont on déduit que  $\frac{\partial^2 T_G}{\partial z^2}$  est nulle, donc que  $T_G$  est fonction affine de  $z$ . Avec les conditions

aux limites, on obtient alors :  $T_G(z, t) = T_S + \frac{z}{\xi(t)}(T_F - T_S)$  puis :  $\boxed{\frac{\partial T_G}{\partial z}(t) = \frac{T_F - T_S}{\xi(t)}}$ .

**3c)** L'équation (1) conduit à :  $\lambda_G \frac{T_F - T_S}{\xi} = \rho_G L \dot{\xi}$  qui, en posant  $\boxed{D = \lambda_G \frac{T_F - T_S}{\rho_G L}}$  s'écrit

$$\boxed{\xi \frac{d\xi}{dt} = D}.$$

Compte tenu de la nullité de  $\xi$  à  $t = 0$ , ceci s'intègre bien en :  $\boxed{\xi^2 = 2Dt}$ .

$Rq$  : En diffusion thermique, l'évolution en  $\sqrt{t}$  d'une distance typique du problème est « classique » ; ici,  $D$  n'est pas le coefficient de diffusivité thermique  $D_{th}$  de la glace mais il joue un rôle analogue.

**3d)** Application numérique :  $D = 2,18 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

| Durée     | un jour | une semaine | un mois<br>(30 jours) | six mois<br>(182,6 jours) |
|-----------|---------|-------------|-----------------------|---------------------------|
| Épaisseur | 19 cm   | 51 cm       | 1,06 m                | 2,62 m                    |

**3e)** A partir d'un instant quelconque où l'épaisseur de glace est  $\xi(t)$  et où la vitesse de formation est  $\dot{\xi}(t)$ , on peut définir une durée caractéristique de variation de l'épaisseur de glace  $\tau$  par :  $|\dot{\xi}(t)| \approx \xi(t)/\tau$ .

Compte tenu de l'équation :  $\xi \dot{\xi} = D$ , il vient :  $\boxed{\tau \approx \frac{\xi^2}{D} = \frac{\rho_G L}{\lambda_G (T_F - T_S)} \xi^2}$ .

Or, la durée caractéristique de la diffusion thermique dans l'épaisseur de glace est

$$\tau_{diff} \approx \frac{\xi^2}{D_{th}} = \frac{\rho_G c_G}{\lambda_G} \xi^2.$$

Comme l'approximation quasi stationnaire est valide si la diffusion thermique est quasi instantanée à l'échelle de temps des variations de l'épaisseur de glace, on en déduit donc la

condition  $\tau_{diff} \ll \tau$ , soit :  $\boxed{T_F - T_S \ll \frac{L}{c_G} = 159 \text{ K}}$

Si on s'impose un facteur 10, il trouve donc que l'ARQS est n'est valable que pour

$T_F - T_S < 16 \text{ K}$ , ce qui est tout de même restrictif et n'est pas réalisé pour  $T_S = -30^\circ\text{C}$ . On remarque par ailleurs que la validité de l'ARQS est indépendante de  $t$ , ce qui était loin d'être prévisible.

**4a)** La discontinuité de température est due à la modélisation du transfert thermique conducto-convectif à l'interface entre le lac et l'air.

L'interface en  $z = 0$  étant immatérielle, il ne peut y avoir accumulation d'énergie, ce qui impose la continuité du flux.

**4b)** Le vecteur densité de flux en  $z = 0^+$ , projeté sur  $(Oz)$ , s'écrit :

$$j_{Q,z}(0^+, t) = -\lambda_G \frac{\partial T_G}{\partial z}(0^+, t) = -\lambda_G \frac{T_F - T_i(t)}{\xi(t)}$$

C'est la même expression qu'à la qu. 3 où on a simplement remplacé  $T_S$  par  $T_i(t)$ , toujours dans l'ARQS. Ce vecteur est égal, par continuité, au vecteur densité de flux en surface dont l'expression est fournie par l'énoncé :  $j_{Q,z}(z=0, t) = -B(T_i(t) - T_S)$ . On en déduit :

$$T_i(t) = \frac{T_S + \frac{\lambda_G}{B\xi(t)}T_F}{1 + \frac{\lambda_G}{B\xi(t)}} \quad \text{ou} \quad T_i(t) = \frac{T_F + \frac{B\xi(t)}{\lambda_G}T_S}{1 + \frac{B\xi(t)}{\lambda_G}}$$

Pour pouvoir négliger la discontinuité de température, il faudrait obtenir :  $T_i(t) \approx T_S$ , soit :

$$\frac{\lambda_G}{B\xi(t)} \ll 1.$$

Ceci est évidemment inexact en début de gel ( $\xi \approx 0$ ) et, compte tenu des valeurs numériques fournies par l'énoncé, ne deviendrait exact que pour :  $\xi(t) \gg \lambda_G/B = 1,23 \text{ m}$ , c'est-à-dire jamais d'après les ordres de grandeur d'épaisseur obtenus à la question 3.d).

**4c)** En couplant l'équation (1), toujours valable, à l'expression du gradient de température dans

la glace et à la seconde expression obtenue pour  $T_i(t)$ , il vient :  $\rho_G L \dot{\xi} = \lambda_G \frac{T_F - T_i}{\xi}$ , soit :

$$\frac{\rho_G L}{\lambda_G} \xi \dot{\xi} = T_F - \frac{T_F + \frac{B\xi}{\lambda_G}T_S}{1 + \frac{B\xi}{\lambda_G}} \rightarrow \frac{\rho_G L}{\lambda_G} \left(1 + \frac{B\xi}{\lambda_G}\right) \xi \dot{\xi} = \frac{B\xi}{\lambda_G} (T_F - T_S), \text{ d'où :}$$

$$\left(\frac{\lambda_G}{B} + \xi\right) \dot{\xi} = \frac{\lambda_G}{\rho_G L} (T_F - T_S) = D$$

Ceci s'intègre en :  $\frac{\lambda_G}{B} \xi + \frac{\xi^2}{2} = Dt + C^{te}$  ; à  $t=0$   $\xi = 0$ , donc :  $\xi^2 + \frac{2\lambda_G}{B} \xi = 2Dt$

**4d)** Application numérique :

| Durée                                           | un jour | une semaine | un mois<br>(30 jours) | six mois<br>(182,6 jours) |
|-------------------------------------------------|---------|-------------|-----------------------|---------------------------|
| Épaisseur avec ce modèle                        | 1,5 mm  | 10 cm       | 40 cm                 | 1,67 m                    |
| Épaisseur en négligeant la discontinuité de $T$ | 19 cm   | 51 cm       | 1,06 m                | 2,62 m                    |

CCL : la prise en compte de la discontinuité de température est cruciale pour évaluer l'épaisseur.

## II. Effet d'une couche de neige

1) Comme au I.3.b), la température est fonction affine de  $z$  dans chaque phase. La densité de courant d'énergie (normale) est continue à l'interface neige/glace.

2) On a donc :  $J_{Qz} = \lambda_n \frac{T_s - T_{nG}}{h_n} = \lambda_G \frac{T_{nG} - T_F}{\xi}$ . Avec la seconde égalité on calcule  $T_{nG}$  (la formule obtenue est l'analogie thermique de la relation de Millmann) puis, avec la première, on en déduit  $J_{Qz}$  :

$$T_{nG} = \frac{T_s \frac{\lambda_n}{h_n} + T_F \frac{\lambda_G}{\xi}}{\frac{\lambda_n}{h_n} + \frac{\lambda_G}{\xi}} \quad \text{et} \quad J_{Qz} = \frac{T_s - T_F}{\frac{\xi}{\lambda_G} + \frac{h_n}{\lambda_n}}$$

Rq 1 : Cette dernière expression s'obtient plus rapidement avec le concept de résistance thermique : le dénominateur correspond à l'association en série des deux résistances

« surfaciques » (puisqu'on calcule le flux surfacique) :  $\frac{\xi}{\lambda_G}$  (glace) et  $\frac{h_n}{\lambda_n}$  (neige).

Rq 2 : L'expression obtenue est la même que celle utilisée à la question I.3.c) au

remplacement près de  $\frac{\xi}{\lambda_G}$  par  $\frac{\xi}{\lambda_G} + \frac{h_n}{\lambda_n}$  c'est à dire qu'on remplace  $\square$  par  $\xi_{\text{eff}} = \xi + \xi_n$  avec

$\xi_n = h_n \frac{\lambda_G}{\lambda_n}$ .  $\xi_n$  représente l'épaisseur de glace qui offrirait la même résistance thermique que la couche de neige.

3) La remarque 2 précédente et le fait que  $\dot{\xi} = \dot{\xi}_{\text{eff}}$  permettent d'utiliser directement les résultats du I.3.c). L'équation d'évolution est  $\xi_{\text{eff}} \dot{\xi}_{\text{eff}} = D$  et a pour solution, avec la condition

$$\xi_{\text{eff}}(0) = \xi_n : \xi_{\text{eff}}^2 = 2Dt + \xi_n^2 \text{ d'où, en revenant à } \square : \xi = \sqrt{2Dt + \xi_n^2} - \xi_n.$$

4)

| Durée              | un jour | une semaine | un mois<br>(30 jours) | six mois<br>(182,6 jours) |
|--------------------|---------|-------------|-----------------------|---------------------------|
| Sans neige (I.3.d) | 19 cm   | 51 cm       | 1,06 m                | 2,62 m                    |
| Avec neige         | 1,3 cm  | 8,7 cm      | 34 cm                 | 1,53 m                    |

(On compare au I.3.d et non au I.4.d car ici la conducto convection est de nouveau négligée...)

5) La neige, en ajoutant une couche peu conductrice, rend beaucoup moins efficace la croissance de la glace tant que celle-ci n'est pas d'épaisseur grande devant  $\square_n = 1,48 \text{ m}$ , c'est à dire pendant plusieurs mois.



### Problème III : Etude thermique d'un objet torique

**19** En l'absence de source, le premier principe appliqué à une portion torique définie par l'intervalle  $[r; r + dr]$  s'écrit, en négligeant tout travail des forces de pression (phase condensée) :

$$d(\delta U) = [\mathcal{P}(r, t) - \mathcal{P}(r + dr, t)] dt$$

où  $\mathcal{P}(r, t)$  est le flux du vecteur densité de courant thermique à travers un cylindre  $\mathcal{C}$  de hauteur  $a$  et de rayon  $r$  :

$$\mathcal{P}(r, t) = \iint_{\mathcal{C}} \vec{j}(r, t) \cdot d\vec{S} = 2\pi r a j(r, t)$$

Par conséquent,

$$d(\delta U) = 2\pi a [r j(r, t) - (r + dr)j(r + dr, t)] dt = -2\pi a \frac{\partial}{\partial r} (r j(r, t)) dr dt$$

Par ailleurs, pendant une durée  $dt$ , l'enthalpie varie de

$$d(\delta U) = \mu c dV \frac{\partial T}{\partial t} dt$$

où  $dV$  est le volume de la portion torique de hauteur  $a$  :

$$dV = 2\pi r a dr$$

La loi de Fourier donne l'expression de  $\vec{j}$  en fonction de la température, soit

$$\vec{j} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \vec{u}_r$$

Finalement,

$$\boxed{\xi r \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad \text{avec} \quad \xi = \frac{\mu c}{\lambda}}$$

$\xi$  est l'inverse du coefficient de diffusion thermique donc il s'exprime en  $\text{s.m}^{-2}$ .

**20** Reportons l'expression dans l'équation aux dérivées partielles précédente

$$\xi r \rho \frac{d\eta}{dt} = \eta \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\rho}{dr} \right)$$

On peut diviser chaque membre par  $r T(r, t) = r \rho(r) \eta(t)$  car ni  $r$ , ni  $T$  ne s'annulent sur le domaine d'étude, d'où

$$\frac{\xi}{\eta} \frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{r \rho} \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\rho}{dr} \right) \quad \left( \text{ou} \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{\xi r \rho} \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\rho}{dr} \right) \right)$$

Le membre de gauche de cette équation est une fonction qui ne dépend que de  $t$  tandis que celui de droite ne dépend que de  $r$ . Ce n'est possible que si ces deux membres sont en fait une constante  $\chi$ , ce qui conduit à

$$\boxed{\begin{cases} \frac{\xi}{\eta} \frac{d\eta}{dt} = \chi \\ \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\rho}{dr} \right) = \chi r \rho \end{cases}} \quad \left( \text{ou} \begin{cases} \frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dt} = \chi \\ \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\rho}{dr} \right) = \chi \xi r \rho \end{cases} \right)$$

**21** L'équation différentielle dont  $\eta(t)$  est solution est une équation différentielle linéaire d'ordre 1 à coefficients constants :

$$\frac{d\eta}{dt} - \frac{\chi}{\xi} \eta = 0$$

qui s'intègre en

$$\boxed{\eta(t) = A e^{\chi t / \xi}} \quad \left( \text{ou} \eta(t) = A e^{\chi t} \right)$$

Cette solution ne peut diverger pour les temps longs donc  $\chi < 0$ .

**22** La température est une fonction bornée et a priori régulière donc il est légitime de la chercher sous forme d'une série entière. Reportons le développement proposé dans l'équation différentielle dont  $\rho$  est solution. Calculons

$$r \frac{d\rho}{dr} = \sum_{n=1}^{\infty} n \alpha_n r^n$$

puis 
$$\frac{d}{dr} \left( r \frac{d\rho}{dr} \right) = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \alpha_n r^{n-1} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)^2 \alpha_{n+1} r^n$$

et 
$$\chi r \rho = \sum_{n=0}^{\infty} \chi \alpha_n r^{n+1} = \sum_{n=1}^{\infty} \chi \alpha_{n-1} r^n$$

Par unicité du développement en série entière,

$$\begin{cases} \alpha_1 = 0 \\ \forall n \geq 1, (n+1)^2 \alpha_{n+1} = \chi \alpha_{n-1} \end{cases}$$

Pour tout  $p \geq 0$ , on en déduit  $\boxed{\alpha_{2p+1} = 0}$  et  $\alpha_{2p} = \frac{\chi}{(2p)^2} \alpha_{2p-2}$

soit  $\boxed{\alpha_{2p} = \left(\frac{\chi}{4}\right)^p \frac{\alpha_0}{(p!)^2}}$

**23** Le transfert convectif est nul puisque la face interne est dans le vide. Le transfert radiatif est nul aussi car la face intérieure du tore est en regard avec elle-même puisque les disques qui « ferment » le tore sont parfaitement réfléchissants. Enfin, le transfert par conduction est également nul puisqu'il ne peut pas se faire avec le vide, donc

$$\boxed{\left. \frac{d\rho}{dr} \right|_{r=a} = 0} \quad \left( \text{ou} \left( \frac{\chi \xi}{4} \right)^p \frac{\alpha_0}{(p!)^2} \right)$$

**24** Il doit y avoir un lapsus dans cette question : dire qu'un corps est à l'équilibre thermique signifie que sa température est uniforme, constante et qu'il n'échange aucune chaleur avec l'extérieur ; dire qu'il est dans un état de « quasi équilibre thermique » signifie donc que sa température est uniforme et infiniment proche de celle du milieu extérieur, les transferts thermiques étant infinitésimaux (comme par exemple lors d'une évolution idéalement isotherme, en contact avec un thermostat). Ce n'est pas le cas du tore étudié ici (ni d'aucune de ses sous parties) car celui-ci est placé dans le vide et rayonne de l'énergie sans en recevoir (déséquilibre radiatif), ce qui automatiquement le place en situation de déséquilibre thermique violent ! Peut-être l'énoncé voulait-il dire que la surface externe du tore est le siège d'un « équilibre thermodynamique local » ? (mais c'est une hypothèse de base de notre étude des transferts thermiques...)

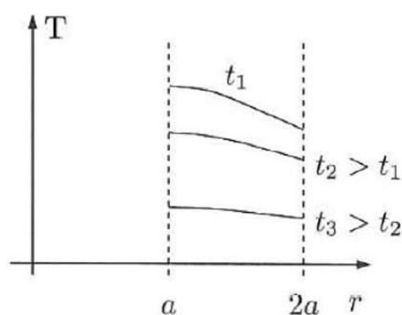
Bref, c'est obscur. On peut toutefois établir la condition limite demandée : le flux thermique surfacique étant continu à l'interface extérieure entre le tore et le vide, le flux surfacique diffusif en  $r = 2a^-$  est égal au flux surfacique radiatif en  $r = 2a^+$  :

$$j_r(2a, t) = -\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=2a} = \sigma T^4(2a, t)$$

Or,  $\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=2a} = \eta(t) \left. \frac{d\rho}{dr} \right|_{r=2a}$  d'où  $\boxed{\left. \frac{d\rho}{dr} \right|_{r=2a} = -\frac{\sigma}{\lambda} \rho^4(2a) \eta^3(t)}$

Cette relation ne peut pas avoir de solution avec  $\eta(t)$  non constante ; on aboutit à une contradiction, signe que la décomposition de la température comme le produit d'une fonction d'espace et d'une fonction du temps n'est pas adaptée.

**25** Le système n'ayant aucun apport énergétique, sa température ne peut que décroître par rayonnement, pour finir par s'annuler dans tout le tore. Comme  $T(r, t)$  est le produit d'une fonction  $\eta(t)$  par une fonction  $\rho(r)$ , on sait que  $T(r, t)$  à  $t$  fixé présente la même allure que  $\rho(r)$  (qui est donnée). La dépendance temporelle, calculée à la question 21, se traduit par un amortissement exponentiel qui « efface » petit à petit les variations spatiales de  $\rho(r)$ . Cela conduit à des graphes comme ci-dessous.



**FIN**