

DS de PHYSIQUE n° 7

Samedi 15 mars 2025

4 heures

Pour ce DS, vous devez choisir un des deux sujets proposés.

Le sujet 1 est constitué de 3 extraits d'épreuves : problème I de CentraleSupélec, problème II de polytechnique et l'exercice III des Mines

Le sujet 2 est une épreuve complète de CentraleSupélec

Une fois le sujet choisi, vous devez vous y tenir !

SUJET n°1

Problème I : Etude de l'alliage 2024. (Extrait de Centrale MP 2015).

Calculatrice autorisée.

Certaines question II.C2, II.C4, II.C5 a et b ne sont pas encore traitables pour les 3/2 (courbe intensité-potentiel), elles sont donc indiquées réservées au 5/2 dans le sujet

L'aluminium tient une place de choix dans la fabrication des pièces métalliques des avions en particulier sous forme d'alliage. Dans les avions récents comme l'A380, les alliages d'aluminium représentent 75% de la masse de l'avion vide. La sensibilité de ces alliages à la corrosion justifie le nombre élevé d'études récentes dans les laboratoires de recherche, publics et privés.

II.A – Structure

L'alliage 2024 contient essentiellement de l'aluminium et du cuivre à hauteur d'environ 4%. La structure microscopique d'un tel alliage n'est pas homogène. L'alliage présente une phase majoritaire dite α , dans laquelle les atomes de cuivre sont dispersés au sein d'une matrice d'aluminium. Entre les grains de phase α , on trouve une seconde phase dite β comme le montre la **figure 12**.

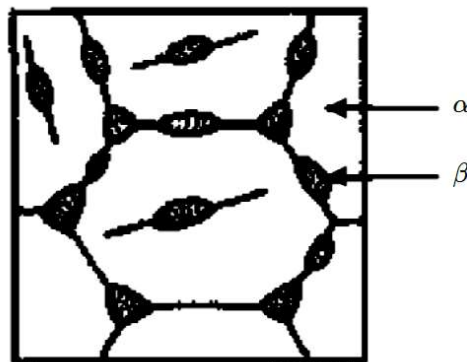


Figure 12 Structure microscopique d'un alliage 2024

II.A.1) Étude de la phase α

À partir des documents de l'annexe 3 et des données numériques figurant en annexe 4, préciser à quel type d'alliage appartient la phase α . Les étapes du raisonnement ainsi que les calculs permettant d'aboutir à une conclusion seront clairement explicités.

II.A.2) Étude de la phase β

La structure cristallographique de la phase β dépend des conditions d'obtention de l'alliage. La maille donnée figure 13 a pu être mise en évidence.

- Déterminer la formule chimique de cette phase β .
- Quelle est la coordinence d'un atome de cuivre dans cette structure ?
- Déterminer la masse volumique de la phase β . La comparer à celle de l'aluminium pur donnée dans la partie I.

II.B – Analyse chimique de l'alliage

La composition chimique de l'alliage aluminium-cuivre peut être déterminée par titrage selon le protocole suivant.

II.B.1) Première phase : Séparation du cuivre et de l'aluminium

Après avoir réduit l'alliage à l'état de poudre, une masse $m = 1,0$ g est introduite dans un ballon de 250 mL. 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+ , HO^-) à environ $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sont versés sur l'alliage. Quand le dégagement gazeux de dihydrogène tend à diminuer, le contenu du ballon est porté à ébullition pendant 15 minutes. Après refroidissement, le contenu du ballon est filtré. Les particules solides restées sur le filtre sont rincées, puis placées dans un bécher de 200 mL.

- Pourquoi utilise-t-on l'alliage sous forme de poudre ?

Les diagrammes potentiel-pH des éléments aluminium et cuivre ont été tracés pour une concentration en espèces dissoutes égale à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sur chaque frontière (figures 14 et 15). Les frontières associées aux couples de l'eau ont été ajoutées en traits plus fins.

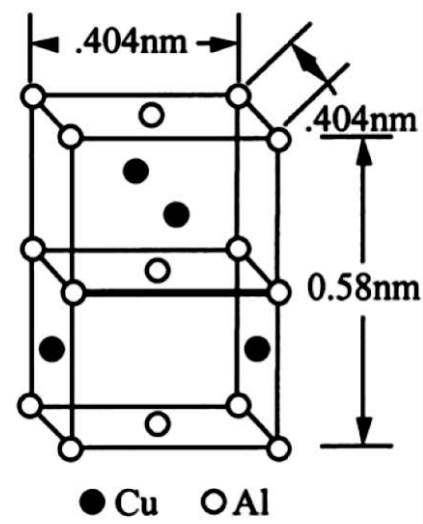


Figure 13 Structure cristallographique de la phase β

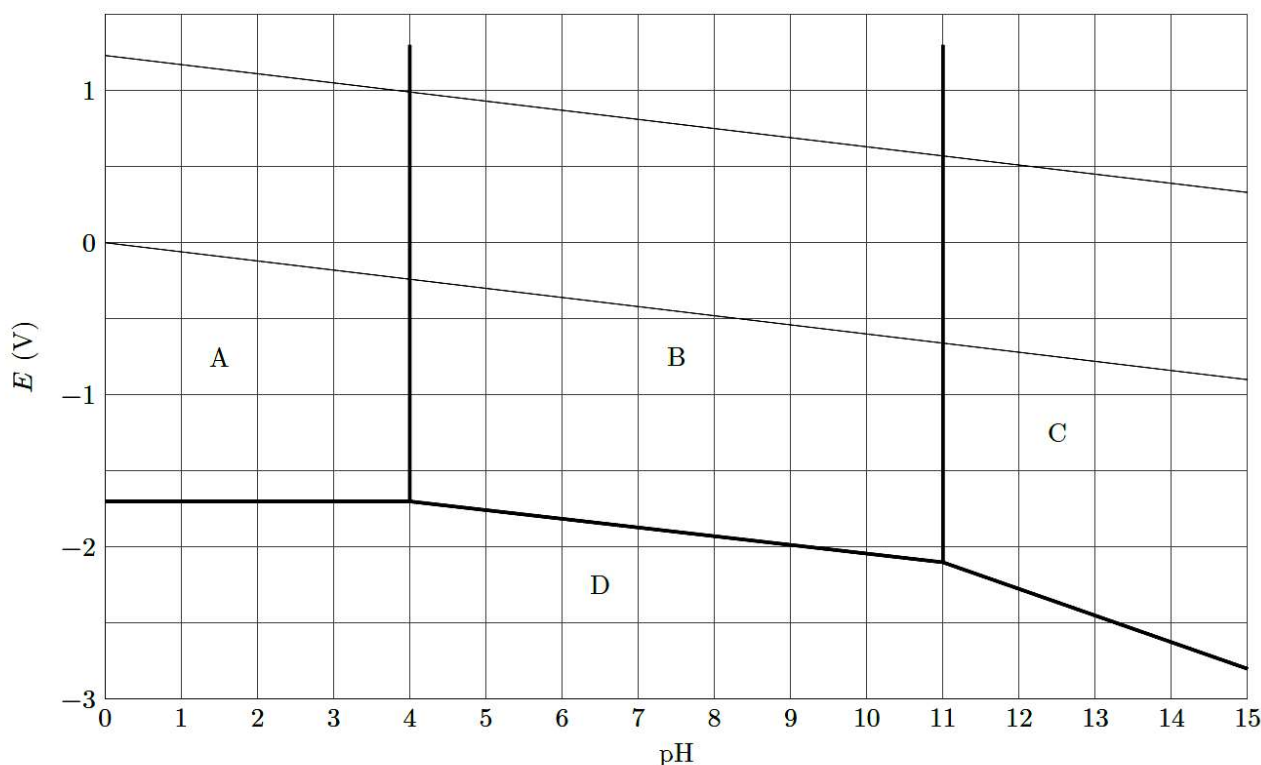


Figure 14 Diagrammes potentiel-pH superposés de l'aluminium et de l'eau

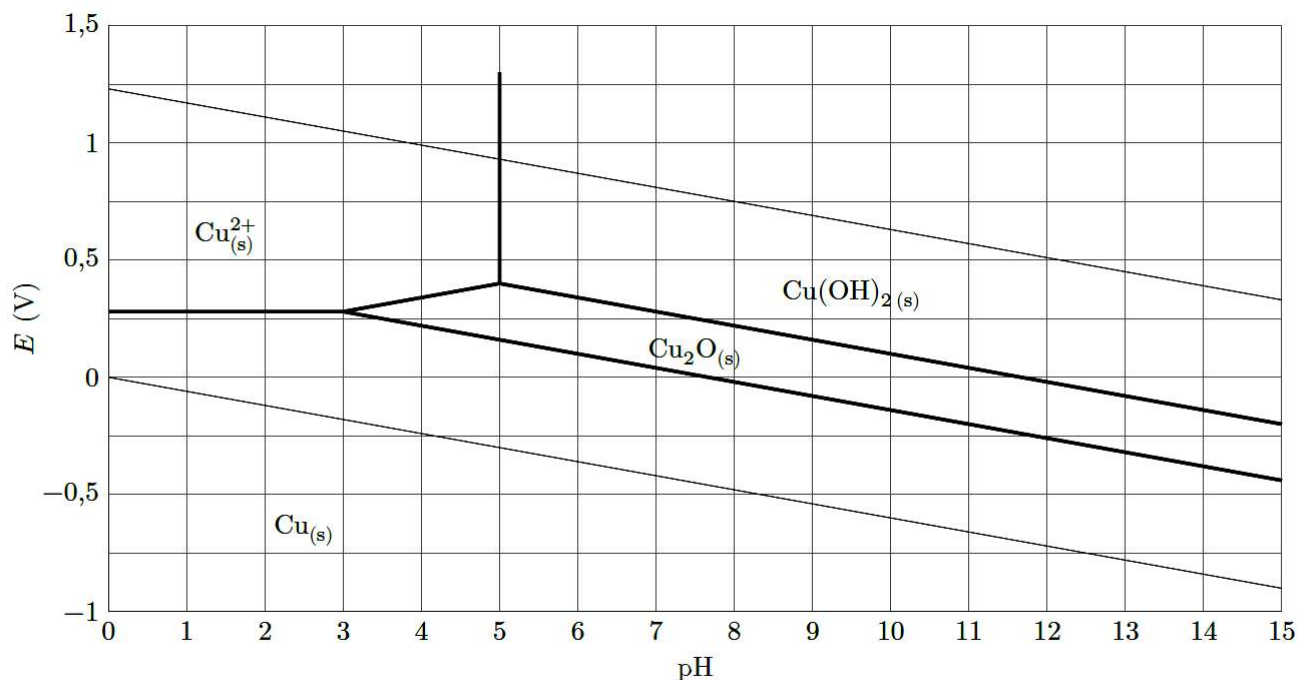


Figure 15 Diagrammes potentiel-pH superposés du cuivre et de l'eau

- b)* Attribuer un domaine à chacune des espèces suivantes : $\text{Al}_{(\text{s})}$, $\text{AlO}_2^-_{(\text{aq})}$, $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.
- c)* Retrouver le pH d'apparition du solide $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ dans une solution contenant les ions $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$ à la concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}$.
- d)* Déterminer la valeur théorique de la pente de la frontière séparant les domaines de stabilité des espèces $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$.
- e)* Au moyen des deux diagrammes potentiel-pH, justifier l'utilisation du traitement par la soude pour séparer les éléments aluminium et cuivre. Écrire l'équation de la (ou des) réaction(s) qui ont lieu au cours de cette phase.
- f)* Pourquoi est-il judicieux de travailler en milieu très basique plutôt que neutre ?
- g)* Quel peut être l'intérêt de porter le mélange à ébullition quand le dégagement gazeux faiblit ?

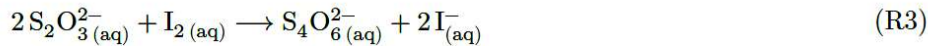
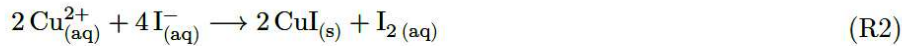
II.B.2) Deuxième phase : Dissolution du cuivre

Le cuivre solide récupéré à l'issue de la première phase est totalement dissout au moyen de 10 mL d'une solution d'acide nitrique concentrée ($\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$). Un dégagement gazeux de monoxyde d'azote NO est observé.

Écrire l'équation (R1) de la réaction de dissolution du cuivre $\text{Cu}_{(\text{s})}$ en présence d'acide nitrique.

II.B.3) Troisième phase : Dosage du cuivre dans l'alliage

Après addition d'une quantité excédentaire d'iodure de potassium (K^+, I^-), la solution prend une coloration brune attribuable à la formation de diiode I_2 . Ce dernier est ensuite dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à $C = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence est détectée pour un volume versé $V = 12,5 \text{ mL}$. Les équations des réactions supposées totales qui ont lieu pendant cette phase sont :



- Justifier, par un calcul, le caractère total de la réaction (R3).
- Déduire des résultats du dosage le pourcentage massique de cuivre dans l'alliage dosé.
- Serait-il utile de répéter une nouvelle fois ce dosage ? Si oui, pourquoi ?

II.C – Modélisation de la corrosion

L'hétérogénéité de l'alliage 2024 entraîne l'existence de contacts entre des zones riches en aluminium et des zones riches en cuivre. Ceci peut conduire à une corrosion localisée susceptible de créer des micro-cavités au sein de la structure métallique de l'avion. Pour étudier ce phénomène, des chercheurs ont élaboré un matériau modèle, représenté dans la **figure 16**, formé de deux cylindres concentriques l'un en aluminium et l'autre en cuivre.

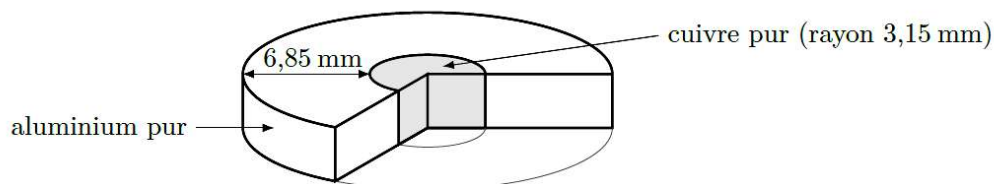


Figure 16 Coupe du matériau binaire cuivre-aluminium

Après 24 heures d'immersion dans une solution aqueuse adaptée, ce matériau fait apparaître une micro-crevasse, signe d'une dissolution locale de métal, et un dépôt de cuivre à la surface de l'aluminium (voir figure 17).

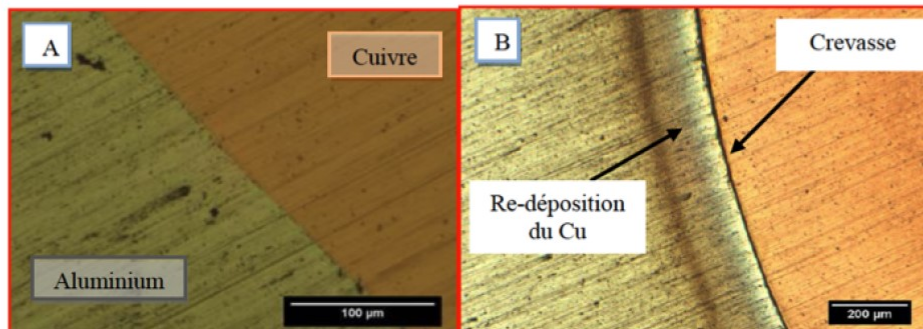


Figure 17 État du matériau avant (A) et après (B) immersion pendant 24 h

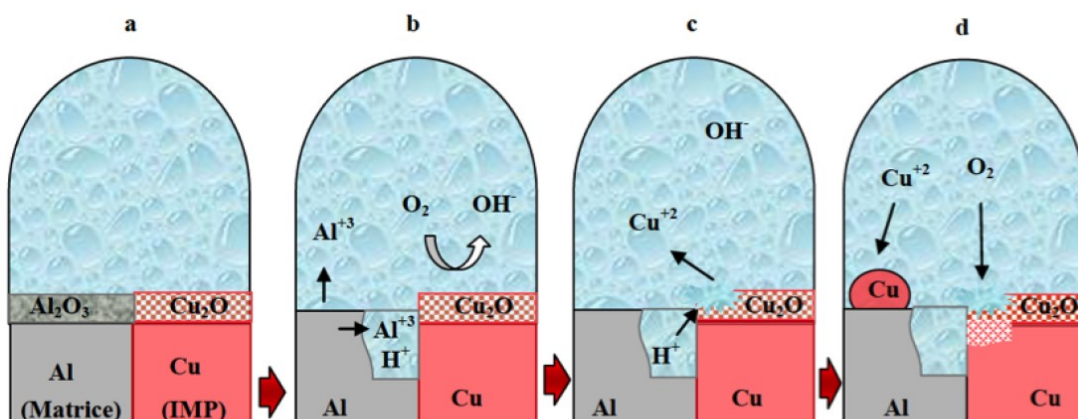


Figure 18 Mécanisme de corrosion localisée de l'aluminium

L'objectif de cette sous-partie est de rendre compte d'un mécanisme probable pour ce phénomène. Le mécanisme proposé par les chercheurs a été schématisé dans la **figure 18**.

II.C.1) État de surface des métaux

L'aluminium est susceptible de réagir avec le dioxygène de l'air selon la réaction d'équation (R5) :



L'aluminium solide $\text{Al}_{(s)}$ et l'alumine $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ sont non miscibles et forment des phases condensées pures.

a) À partir des données numériques figurant à la fin de l'énoncé, déterminer les valeurs, à 298 K, des grandeurs thermodynamiques standard associées à l'équation de réaction (R5) : enthalpie standard de réaction, entropie standard de réaction et enthalpie libre standard de réaction.

Associer un commentaire physique au signe de chacune de ces trois grandeurs.

b) Montrer que la réaction (R5) se produit spontanément dans l'air ambiant. Conclure quant à l'état de la surface de l'aluminium.

c) La température et la pression ont-elles un effet sur l'avancement de cette transformation ? Si oui, indiquer et justifier l'effet attendu.

On admet par analogie que la surface du cuivre est recouverte d'une couche d'oxyde de cuivre(I), Cu_2O .

II.C.2) Corrosion galvanique

Les courbes courant-potentiel limitées aux portions mettant en jeu les espèces présentes dans le milieu ($\text{Cu}_{(s)}$, $\text{Al}_{(s)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ et $\text{O}_{2(aq)}$) ont été représentées figure 19.

Ces courbes permettent-elles de justifier la corrosion de l'aluminium ? Si oui, identifier le métal jouant le rôle d'anode et celui jouant le rôle de cathode.

II.C.3) Dissolution de l'oxyde de cuivre(I)

On admet que la formation d'ions Al^{3+} dans la crevasse entraîne une acidification locale du milieu. Par ailleurs, le caractère confiné de la zone empêche toute modération de l'acidification par la migration de bases issues de l'extérieur de la cavité.

a) Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction mettant en jeu les couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}$ et $\text{O}_{2(aq)}/\text{H}_2\text{O}$.

b) En déduire que l'acidification locale du milieu rend favorable la formation des ions Cu^{2+} .

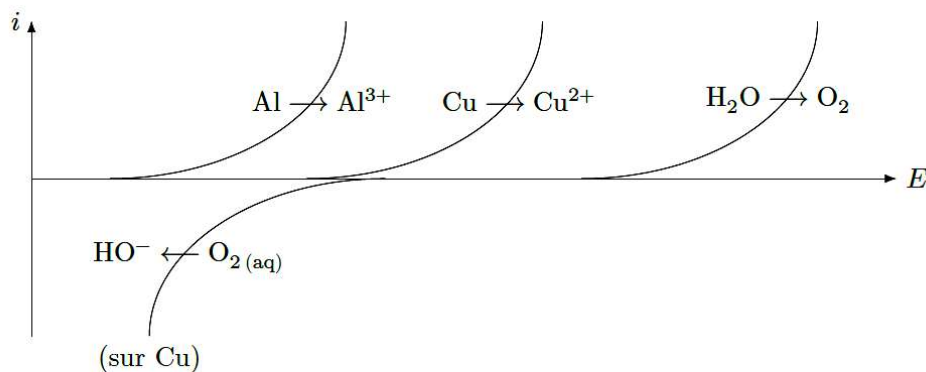


Figure 19 Courbes courant-potentiel

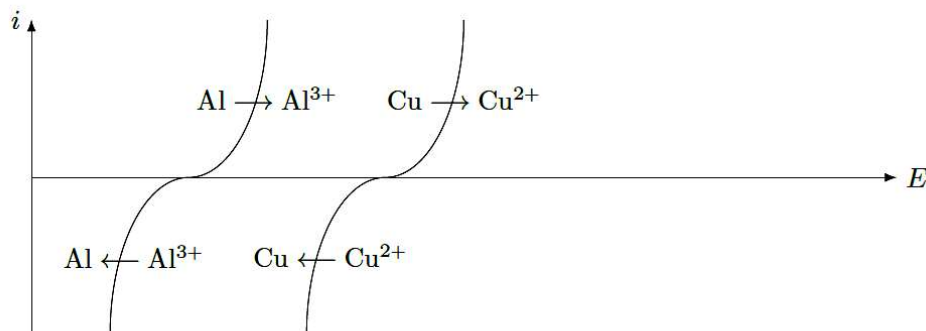


Figure 20 Courbes courant-potentiel

II.C.4) Redéposition du cuivre

Les portions de courbes courant-potentiel associées aux espèces présentes sont reproduites figure 20. Justifier le dépôt de cuivre à la surface de l'aluminium.

II.C.5) Protection contre la corrosion

La couche d'alumine Al_2O_3 constitue une barrière naturelle contre la corrosion mais il est d'usage d'augmenter son épaisseur au moyen d'une électrolyse pour en améliorer l'efficacité. La figure 21 reproduit la courbe courant surfacique (I) – potentiel (E) acquise avec une électrode de travail en aluminium plongeant dans une solution conductrice.

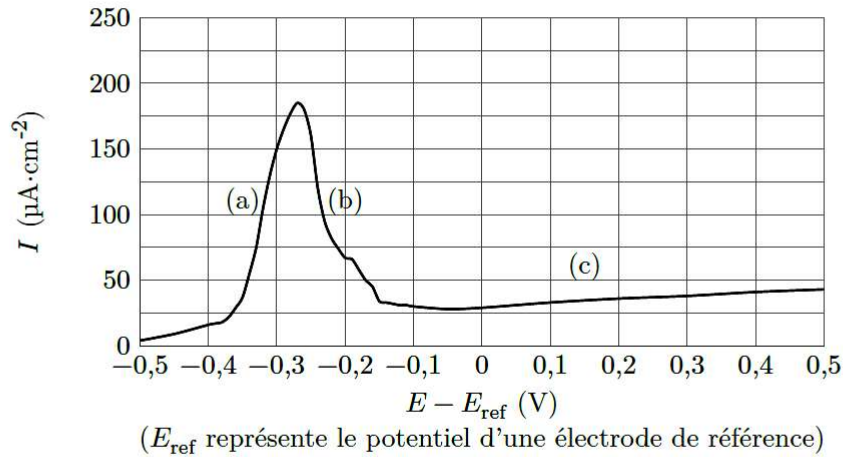
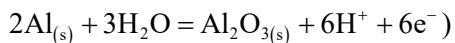


Figure 21 Courbes courant-potentiel avec une électrode de travail en aluminium

- Expliquer ce qui se produit à la surface de l'aluminium lors des phases (a) et (b). Proposer une explication au fait que l'intensité reste très faible lors de la phase (c).
- Lors de l'électrolyse, à quelle borne d'un générateur continu faut-il brancher la pièce en aluminium afin d'augmenter le dépôt d'alumine Al_2O_3 ? Justifier au moyen d'un schéma électrique.
- En fixant le potentiel de l'électrode d'aluminium à $-0,25$ V par rapport à l'électrode de référence, déterminer l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche d'alumine obtenue au bout d'une heure de fonctionnement.

(Les 3/2 pourront répondre à cette question en considérant que l'intensité surfacique (notée ici I) est

$I = 150 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ et en travaillant avec la réaction de formation de l'alumine :



ANNEXES

Annexe 3 : Les alliages

Extrait de Wikipedia

Un alliage est la combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. Dans un alliage, l'élément métallique majoritaire, c'est-à-dire constituant la plus importante partie du mélange, est appelé « métal de base ». Les éléments ajoutés volontairement sont appelés « éléments d'alliage ».

L'aluminium est l'élément de base de l'alliage 2024. Le cuivre est l'élément d'alliage.

Réseau cubique à faces centrées

L'aluminium pur cristallise selon un réseau compact cubique à faces centrées dont une vue éclatée est reproduite [figure 25](#).

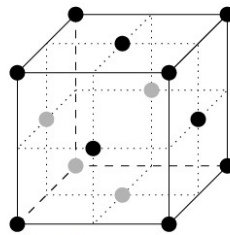


Figure 25 Vue éclatée d'un réseau cubique à faces centrées

Extrait de Principes de chimie, Atkins, Jones & Laverman, Ed. De Boeck, 2014

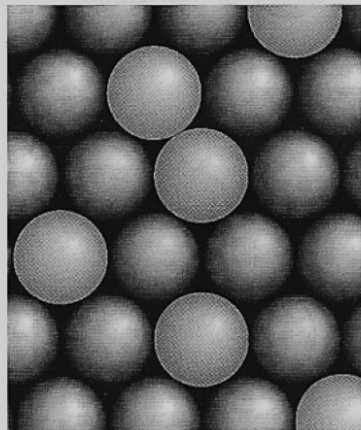


FIGURE 7.5 Dans un alliage par substitution, les positions de certains des atomes de l'un des métaux sont prises par des atomes d'un autre métal. Les deux éléments doivent avoir des rayons similaires.

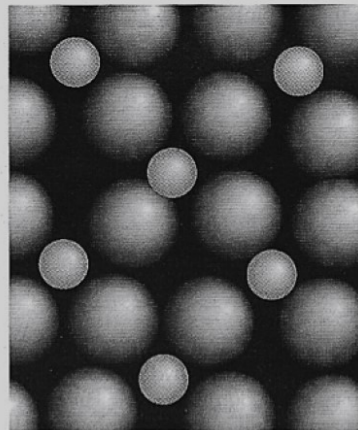


FIGURE 7.6 Dans un alliage interstitiel, les atomes de l'un des métaux se placent dans les trous entre les atomes d'un autre métal. Les deux éléments doivent avoir des rayons très différents.

Annexe 4 : Valeurs numériques

Données à 298 K.

	O	Al	Cu
Numéro atomique	8	13	29
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	16,0	27,0	63,5
Rayon métallique (pm)		143	128

Densité de l'alumine Al_2O_3 : $d = 4$.

Constantes

Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

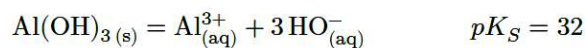
Constante de Faraday $F = 96,5 \times 10^3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

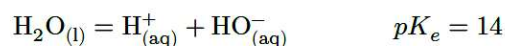
Potentiels standard d'oxydoréduction

Couple	Al^{3+}/Al	$\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$	Fe^{2+}/Fe	Cu^{2+}/Cu	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	I_2/I^-	$\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$
E° (V)	-1,66	0,00	-0,44	0,34	0,080	0,62	0,96	1,23

Produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium(III) $\text{Al}(\text{OH})_3$



Produit ionique de l'eau



Données thermodynamiques

	$\text{Al}_{(\text{s})}$	$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	0	-1700	0
Entropie molaire standard S_m° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	27	51	205

• • • FIN • • •

PROBLEME 2 : Formation de glace à la surface d'un plan d'eau. (Extrait de X MP 2003)

Données numériques :

Capacité thermique massique de la glace	$c_G = 2,09 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Capacité thermique massique de l'eau	$c_E = 4,18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Conductibilité thermique de la glace	$\lambda_G = 2,215 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Conductibilité thermique de la neige	$\lambda_n = 0,3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Masse volumique de l'eau	$\rho_0 = 1,00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Masse volumique de la glace	$\rho_G = 0,915 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Masse volumique de la neige	$\rho_n = 0,33 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Enthalpie de fusion de la glace	$L = 0,333 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$

les données précédentes sont supposées indépendantes de la température.

Température de fusion de la glace $T_F = 0,00^\circ\text{C}$

Sauf indication contraire, la pression P est constante et égale à la pression atmosphérique moyenne, soit $1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$.

I. Le problème de Stefan

La figure 1 illustre le problème de la formation d'une couche de glace tel qu'il fut formulé dans le travail pionnier de Stefan (1891). La surface d'un volume d'eau initialement à la température de fusion T_F est mis en contact à l'instant $t = 0$ avec une paroi plane, maintenue en position fixe et à température $T_S < T_F$. Une couche de glace apparaît et se développe progressivement au sein du fluide. On note $\xi(t)$ la position de l'interface entre l'eau et la glace ; la glace occupe l'espace $0 \leq z \leq \xi(t)$. Soit $T_G(z, t)$ le champ de température dans la glace, supposé unidimensionnel. On suppose que $T_G(z = 0, t) = T_S$.

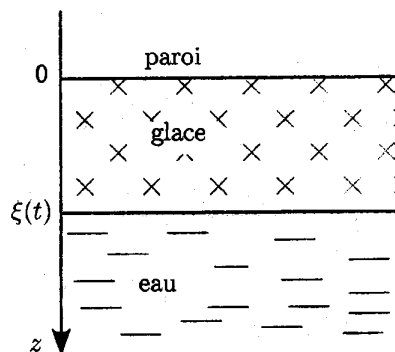


Figure 1

1. La diffusion thermique.

a) Exprimer la loi de Fourier reliant au sein de la glace la densité de courant d'énergie $\vec{J}_Q$ au gradient de température.

b) Effectuer un bilan énergétique sur un volume élémentaire de glace pour obtenir l'équation de la diffusion thermique, dite « de la chaleur ».

c) Quelles sont les conditions aux limites pour le champ de température de la glace ? Permettent-elles de déterminer $T_G(z, t)$?

d) Que peut-on dire de la température au sein de l'eau ?

e) Pourquoi l'eau est-elle mise en mouvement par l'avancée de l'interface ?

2. Soient H_G l'enthalpie massique de la glace et H_E celle de l'eau que l'on suppose indépendantes de la température. On désigne par $v_G = \dot{\xi}(t)$ la vitesse de l'interface et par v_E la vitesse verticale de l'eau.

a) En raisonnant sur un cylindre vertical de section S , exprimer à l'aide de $\dot{\xi}(t)$ la masse d'eau qui s'est transformée en glace entre les instants t et $t + dt$.

b) Effectuer le bilan enthalpique de cette masse entre ces deux instants (on négligera la variation d'énergie cinétique de l'eau qui gèle).

c) En déduire la relation suivante :

$$\lambda_G \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{\xi(t)} = \rho_G L \dot{\xi}(t) \quad (1)$$

3. On suppose que $\dot{\xi}(t)$ est suffisamment faible pour admettre que la distribution de température dans la glace est à tout instant celle de l'état stationnaire pour l'épaisseur de glace formée à cet instant (approximation quasi stationnaire).

a) Pourquoi n'a-t-on jamais rigoureusement de régime permanent ?

b) Que devient l'équation de la chaleur dans l'approximation quasi stationnaire ? En déduire le profil puis le gradient de température au sein de la glace.

c) Déduire alors de l'équation (1) une équation différentielle portant sur $\xi(t)$. Montrer que $\xi(t) = \sqrt{2Dt}$ où D est une constante que l'on explicitera.

d) *Application numérique* : calculer D pour $T_S = -30^\circ\text{C}$. Calculer l'épaisseur de glace après un jour, une semaine, un mois, six mois.

e) A partir d'un instant t quelconque où l'épaisseur de glace est $\xi(t)$, quel est la durée caractéristique de variation de cette épaisseur ? Discuter la validité de l'approximation quasi stationnaire, en fonction de la valeur de la différence $T_F - T_S$.

4. L'étude précédente doit permettre d'étudier la formation de la glace à la surface d'un lac ou d'une mer (banquise) en hiver lorsque la température de l'air T_S passe sous la température de fusion T_F . Toutefois, l'expérience montre que le contact entre le lac et l'air ne s'apparente pas au contact avec une paroi plane de température T_S mais que la température en surface du lac prend à chaque instant t une valeur $T_i(t) = T_G(z=0, t)$ différente de T_S , la discontinuité de température étant reliée à la densité de courant d'énergie à la surface par :

$$\vec{J}_Q(z=0) = -B(T_i(t) - T_S)\vec{u}_z \quad \text{avec } B = 1,8 \text{ W.m}^{-2}\text{.K}^{-1}$$

a) A quoi peut-on attribuer cette discontinuité de température ? Justifier brièvement la continuité du flux thermique en $z = 0$.

b) Déterminer l'expression de $T_i(t)$ en fonction de $\xi(t)$ et des données. Déduire des valeurs numériques du problème qu'il n'est pas possible de négliger la discontinuité de température et d'utiliser les résultats des questions précédentes.

c) Etablir la nouvelle équation différentielle vérifiée par $\xi(t)$ puis montrer que l'on a :

$$\xi^2(t) + \frac{2\lambda_G}{B}\xi(t) = 2Dt$$

d) Calculer, pour $T_S = -30^\circ\text{C}$, l'épaisseur de glace après un jour, une semaine, un mois, six mois. Commenter.

II. Effet d'une couche de neige

On souhaite étudier l'effet d'un couvert de neige sur la croissance de la glace. On suppose qu'il existe une couche de neige d'épaisseur h_n constante, présente dès l'instant initial sur une très mince couche de glace (figure 2). On note T_{nG} la température à l'interface neige/glace.

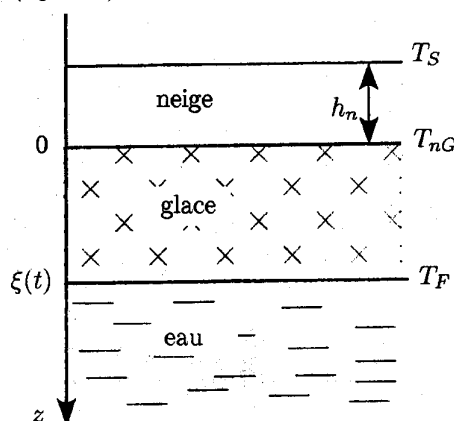


Figure 2

Dans cette partie, on suppose de nouveau la température T_i fixe et égale à T_S .

1. Quelle est la forme des profils de température au sein de la neige et de la glace en régime quasi stationnaire ? Quelle condition doit être vérifiée à l'interface neige/glace ?

2. Soit J_{Qz} la composante verticale de la densité de courant d'énergie $\vec{J}_Q$. Exprimer J_{Qz} en fonction de $T_{nG} - T_S$, puis de $T_F - T_{nG}$. Exprimer alors J_{Qz} en fonction de $T_F - T_S$ et de $\xi(t)$.

3. En déduire la nouvelle équation différentielle portant sur ξ . Montrer que la solution satisfaisant aux conditions initiales est :

$$\xi(t) = \sqrt{2Dt + \xi_n^2} - \xi_n$$

où ξ_n est une longueur caractéristique que l'on explicitera.

4. *Application numérique* : Calculer l'épaisseur de glace obtenue après un jour, une semaine, un mois et six mois pour $T_S = -30^\circ\text{C}$ et $h_n = 0,2$ m.

5. La neige joue-t-elle un rôle dans la croissance des couverts de glace ?

EXERCICE III : Etude thermique d'un objet torique. (Extrait de Mines MP 2014)

On rappelle qu'un tore est le volume généré par la révolution autour d'un axe d'une figure géométrique donnée (dans cet exercice, ce sera un rectangle) appelée section et inscrite dans un plan passant par l'axe.

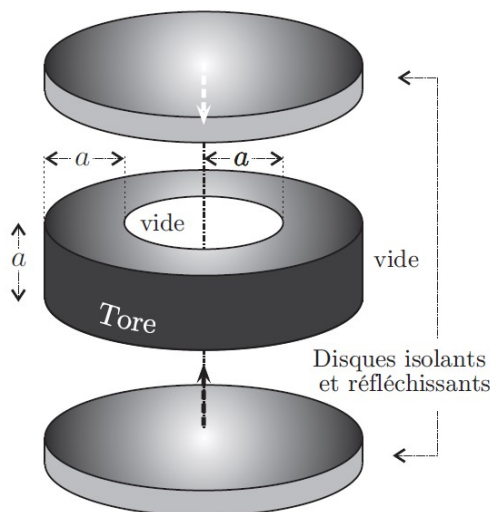


FIGURE 5 – Vue éclatée du système. L'axe (O, z) est celui du tore

Un tore de section carrée $a \times a$ et de rayon intérieur a (donc de rayon extérieur $2a$) est fabriqué dans un matériau de masse volumique μ , de capacité calorifique massique c et de conductivité thermique λ .

Le profil des températures possède la symétrie cylindrique : T ne dépend que du rayon r et du temps t soit $T(r, t)$. La face intérieure ($r = a$, $\theta \in [0, 2\pi[$, $z \in [0, a]$) et la face extérieure ($r = 2a$, $\theta \in [0, 2\pi[$, $z \in [0, a]$) sont placées dans le vide.

Sur les faces parallèles ($z = 0$ ou $z = a$), on pose deux disques parfaitement isolants thermiquement et de surface parfaitement réfléchissantes.

□ 19 — En effectuant un bilan thermique sur la portion torique définie par l'intervalle $[r, r + dr]$, montrer que le champ des températures vérifie l'équation

$$\xi r \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial (r \frac{\partial T}{\partial r})}{\partial r}$$

où l'on exprimera ξ en fonction des grandeurs caractéristiques du matériau et l'on précisera son unité.

□ 20 — On cherche, pour cette équation, une solution stationnaire à variables séparées sous la forme $T(r, t) = \rho(r)\eta(t)$. Établir les deux équations différentielles vérifiées respectivement par $\rho(r)$ et $\eta(t)$ en faisant apparaître une constante χ commune à ces deux équations.

□ 21 — Déterminer l'expression de $\eta(t)$ sans chercher à caractériser la ou les constantes d'intégration. Quel est le signe de χ ?

□ 22 — Pour la fonction $\rho(r)$, on cherche une solution développable en série entière sous la forme $\rho(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n r^n$. Après avoir rapidement justifié cette recherche, déterminer les expressions des α_{2p} et des α_{2p+1} pour tout entier p positif ou nul.

□ 23 — En examinant tous les transferts thermiques possibles sur la face interne, justifier le fait que $\left. \frac{d\rho}{dr} \right|_{r=a} = 0$.

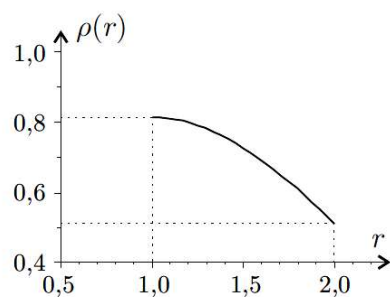


FIGURE 6 – La fonction $\rho(r)$

La fonction $\rho(r)$ qui admet le développement en série déterminé à la question 22 et qui vérifie la condition aux limites imposée par la question 23 s'exprime en utilisant les fonctions de Bessel de première (J) et de deuxième (Y) espèces. Elle s'écrit

$$\rho(r) = K \left[J_0(r) - \frac{J_1(a)}{Y_1(a)} Y_0(r) \right]$$

où K est une constante d'intégration. La courbe représentative de cette fonction sur le domaine d'étude et pour $K = 1$ et $a = 1$ fait l'objet de la figure 6.

On rappelle que, selon la loi de Stefan-Boltzmann, un corps noir de température de surface uniforme T rayonne en tout point de sa surface un flux surfacique qui s'écrit : $\varphi = \sigma T^4$ où σ est une constante.

□ **24** — À un instant t donné, on suppose que la face externe, assimilée à un corps noir, est en quasi équilibre thermique. En utilisant la loi de Stefan-Boltzmann, établir la deuxième condition aux limites vérifiée par ρ en $r = 2a$. Montrer que l'on arrive alors à une contradiction. Quelle hypothèse doit-elle être remise en question ?

□ **25** — En admettant que la solution précédente convienne malgré tout, décrire l'évolution de la température dans le tore au cours du temps en traçant sur un même graphique les profils des températures à diverses dates. Justifier en particulier le fait que T tend uniformément vers zéro.

Partie I - Le trioxyde de tungstène WO_3 : structure et propriétés optiques ; élaboration de la poudre de tungstène métallique

L'élément tungstène de symbole W (de son ancien nom wolfram) est toujours combiné à l'élément oxygène dans ses minerais. La plupart des traitements de ces minerais aboutissent à l'obtention du trioxyde de tungstène (VI) de formule WO_3 . Ce problème s'intéresse à cet oxyde car, d'une part il présente des propriétés optiques particulières, d'autre part c'est à partir de cet oxyde que se fait ensuite l'élaboration du métal tungstène.

De nombreuses questions sont indépendantes. Certaines données numériques sont regroupées à la fin du sujet.

I.A - Étude structurale

I.A.1) L'élément tungstène a pour numéro atomique $Z = 74$.

a) Donner la configuration électronique d'un atome de tungstène à l'état fondamental.

On pourra se contenter de préciser sa position dans la classification périodique

b) À quelle famille appartient-il ?

c) Justifier sa grande facilité à former l'ion W^{6+} .

I.A.2) Donner la formule de Lewis et la géométrie de la molécule de trioxyde de tungstène gazeux WO_3 . On précisera la valeur de l'angle OWO (W est l'atome central).

Pour la géométrie on se contentera de faire une proposition en considérant qu'elle est imposée par la répulsion des doublets électroniques de valence (méthode VSEPR)

I.A.3) Le trioxyde de tungstène solide est, en première approximation, un oxyde ionique. Il présente une structure cubique telle que les ions tungstène W^{6+} occupent les sommets de la maille et les ions oxyde O^{2-} le milieu des arêtes. On note a le paramètre de maille.

a) Dessiner une maille et vérifier la stœchiométrie du cristal.

b) Quelle est la coordinence de l'ion tungstène (par rapport à l'ion oxyde) et le nom du polyèdre de coordination de cet ion ? Quelle est la coordinence de l'ion oxyde (par rapport à l'ion tungstène) ? En déduire le nombre de polyèdres auxquels appartient chaque ion oxyde. Représenter une nouvelle maille déduite de celle du I.A.3-a par une translation $(a/2, a/2, a/2)$ et proposer une autre description simple de la structure.

c) On admet une tangence anion-cation.

Calculer la compacité du cristal WO_3 . Conclure.

Le centre du cube et le milieu des faces de la maille dessinée au I.A.3-a sont vides. Calculer le rayon maximal des cations M^+ qui pourraient s'insérer dans ces deux sites sans déformation de la structure. On observe expérimentalement que les cations M^+ avec $M = H, Li, Na, K$ peuvent s'insérer dans le cristal et qu'ils s'insèrent tous dans le même type de site. En déduire le type de site occupé.

I.B - Propriétés optiques des bronzes de tungstène : électrochromisme

L'insertion de cations M^+ , avec $M = H, Li, Na, K$, dans les sites du cristal d'oxyde WO_3 de couleur jaune très pâle, assimilé à *incolore* dans la suite du problème, conduit à la formation de composés de formule M_xWO_3 appelés « *bronzes de tungstène* » et de couleur *bleue foncée*. Pour préserver la neutralité électrique du matériau cette insertion de cations doit s'accompagner d'une insertion d'électrons qui induisent la réduction d'une fraction d'ions tungstène W^{6+} en ions W^{5+} .

I.B.1) D'après la description de la structure de l'oxyde WO_3 décrite dans le I.A.3, quelle est la valeur maximale théorique x_{max} que peut prendre x ?

I.B.2) Le document 1 donne le spectre d'absorption d'un bronze de tungstène. Montrer qu'il y a cohérence avec la couleur bleue.

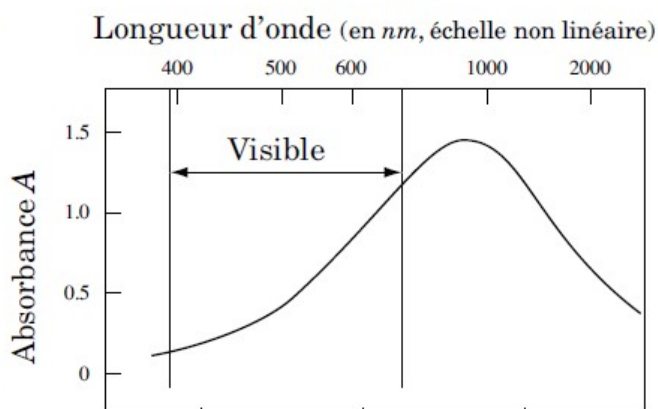
I.B.3) Écrire la demi-équation rédox relative au couple WO_3/M_xWO_3 . Quelle est la fraction d'ions tungstène W^{6+} réduits en ions W^{5+} ?

I.B.4) Un film mince d'oxyde WO_3 , de masse molaire M , d'épaisseur $l = 80 \text{ nm}$, de surface S , de masse volumique $\mu = 7200 \text{ kg.m}^{-3}$, est déposé sur une couche d'un corps transparent susceptible d'apporter des électrons (par exemple de l'oxyde d'indium InO_2 dopé à l'étain) déposé lui-même sur une lame de verre transparente. Cet ensemble, qui constitue une première électrode, plonge dans un électrolyte susceptible de fournir des ions M^+ , par exemple les ions H^+ d'une solution d'acide sulfurique. Une lame de platine plonge également dans la solution et constitue une deuxième électrode. Enfin, un générateur de courant est branché aux bornes de cette cellule (voir document 2).

En choisissant le sens du branchement du générateur, on peut imposer la réduction de l'oxyde de tungstène en bronze de tungstène ou le phénomène inverse. *Le changement de couleur renversible associé est appelé « électrochromisme ».*

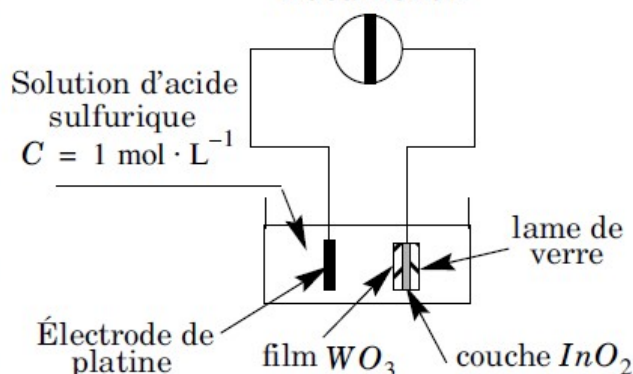
a) Reproduire simplement le schéma en précisant le sens du branchement du générateur qui permet d'observer le changement de couleur du film d'oxyde de tungstène : jaune pâle (« incolore ») $\rightarrow$ bleu foncé. On précisera également le sens du mouvement de tous les porteurs de charge dans la cellule.

Document 1



Spectre d'absorption d'un bronze de tungstène de composition $H_{0,17}WO_3$ en film mince

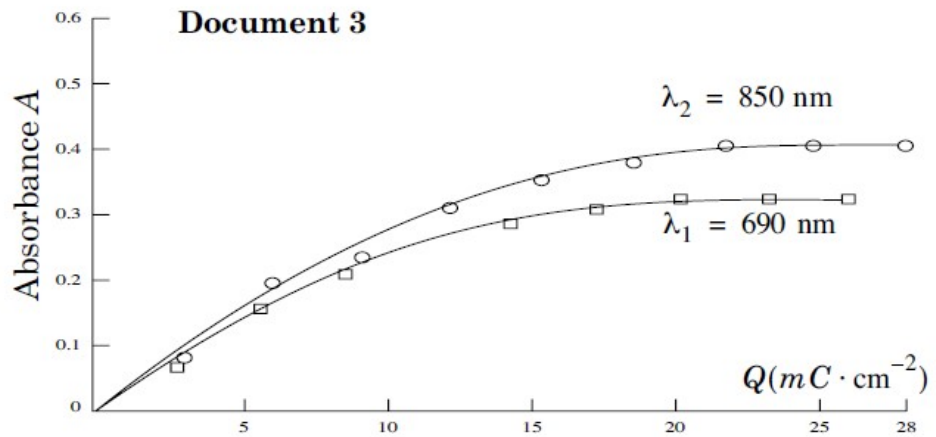
Document 2



b) Écrire les réactions électrochimiques qui se produisent aux deux électrodes.

I.B.5) On

cherche maintenant la valeur maximale limite x_{lim} que peut atteindre x dans cette expérience. Pour cela, on exploite le document 3 donnant l'absorbance A du film d'oxyde de tungstène à



deux longueurs d'onde différentes en fonction de la charge Q délivrée par le générateur par unité de surface d'électrode (A est sans unité, Q est en $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$). On simplifiera le modèle en supposant que la couleur bleue est attribuée exclusivement à la présence des ions W^{5+} .

a) En supposant, dans un premier temps, que toute la charge surfacique Q est impliquée dans le processus d'insertion, exprimer x en fonction de Q , des données du texte et de la constante de Faraday F .

b) À partir du document, montrer que le processus d'insertion est limité. Évaluer la charge Q_{lim} correspondante.

c) En réalité l'hypothèse du I.B.5-a n'est valable qu'au début de l'insertion. Ensuite des réactions parasites consomment de la charge. Des expériences complémentaires montrent que 50% de la charge est consommée par ces réactions parasites au cours de la totalité de l'insertion. En déduire la valeur limite x_{lim} et la formule du bronze formé.

d) Montrer que, au début du phénomène d'insertion ($Q \leq 8 \text{ mC} \cdot \text{cm}^{-2}$), la loi de Beer-Lambert $A(\lambda) = \epsilon(\lambda) \cdot l \cdot C_{w5+}$ ($\epsilon(\lambda)$ est le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde λ et C_{w5+} est la concentration molaire des ions W^{5+} dans l'oxyde) est vérifiée aux deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 pour le film d'oxyde solide, comme pour une solution. Au-delà, la loi de Beer-Lambert est-elle mise en défaut ?

I.B.6) On cherche à concevoir un dispositif optique, dit dynamique, dont on pourrait moduler la transmission de la lumière par électrochromisme selon les besoins : vitrages de fenêtres (adaptation selon le temps...), rétroviseurs (adaptation pour éviter un éblouissement...).

a) On choisit plutôt un autre électrolyte, toujours transparent, mais solide : pourquoi ? Y-a-t-il cependant un inconvénient ?

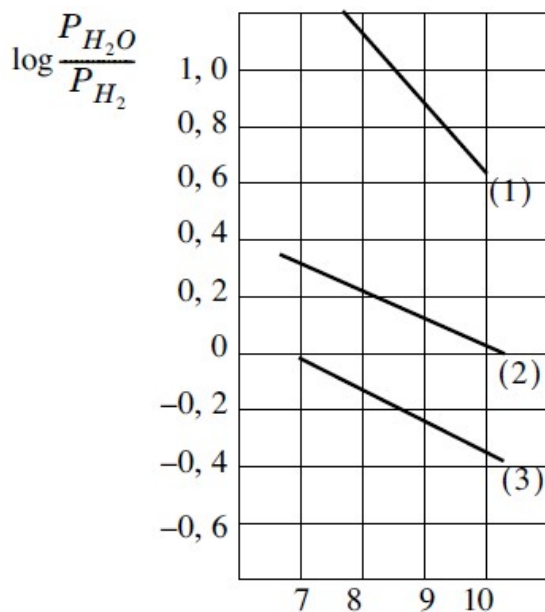
b) On supprime également la plaque de platine : pourquoi ? On la remplace par une autre électrode électrochrome. Le document 4 propose quelques exemples de matériaux : lequel vous paraît le plus judicieux pour cette deuxième électrode ? Pourquoi ?

Document 4: Changement de couleur de quelques matériaux électrochromes		
Matériau électrochrome	Forme oxydée	Forme réduite
WO_3	jaune très pâle	bleu
MoO_3	-id-	-id-
V_2O_5	jaune	vert
IrO_x	bleu noir	incolore
$Ni(OH)_2$	jaune brun	incolore
Diphthalocyanine de lutécium	vert	rouge

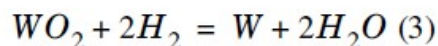
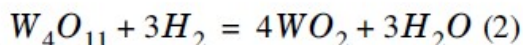
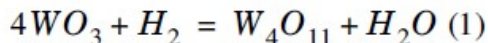
c) En supposant que la cinétique du processus électrochrome est limitée par les échanges électrochimiques et en gardant pour simplifier la valeur de Q_{lim} déterminée en I.B.5-b, calculer la durée Δt nécessaire au changement de couleur maximal du vitrage dynamique d'un rétroviseur de surface $S = 0,5 \text{ dm}^2$, alimenté par une batterie délivrant un courant d'intensité constante $I = 0,1 \text{ A}$. Faire un commentaire. Expliquer pourquoi un tel système, bien que très confortable pour l'œil, ne peut pas encore remplacer les cristaux liquides dans les systèmes d'affichage des montres ou des calculatrices.

I.C - Élaboration de la poudre de tungstène métallique

La réduction du trioxyde de tungstène par le dihydrogène est le procédé le plus utilisé pour élaborer la poudre de tungstène métallique avec un haut degré de pureté. Soins et précision sont nécessaires à l'élaboration d'un métal très pur aux qualités physiques et mécaniques exceptionnelles. En effet, le tungstène est, parmi les métaux, celui qui a la température de fusion la plus élevée : . D'autre part il est très dur, ductile, très dense, bon conducteur de l'électricité... Il est utilisé dans la fabrication de filaments pour lampes à incandescence, de fils pour les fours électriques, de pointes pour les contacts électriques, dans les tubes à rayons X, dans les outils de coupe, dans la fabrication d'alliage, etc...



Document 5



$$\frac{10^4}{T} (en K^{-1})$$

$$(1) \quad \log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = -\frac{2468}{T} + 3,15$$

$$\text{avec } (2) \quad \log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = -\frac{817}{T} + 0,880$$

$$(3) \quad \log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = -\frac{1111}{T} + 0,845$$

La réduction de l'oxyde WO_3 en métal tungstène W se fait par l'intermédiaire de deux oxydes W_4O_{11} , de couleur bleue, et WO_2 , de couleur marron, selon les trois équations-bilan équilibrées :



Les opérations se produisent dans un four électrique dit « à passage » dans lequel on observe un double mouvement : le dihydrogène, très pur et très sec à l'entrée, en gros excès, passe à contre-courant sur la matière première disposée dans des nacelles métalliques qui circulent en sens inverse. Les réactions se font sous la pression atmosphérique assimilée à $P = 1 \text{ bar}$. Les contraintes thermodynamiques et cinétiques conduisent à mener les opérations entre 700 et 1200°C. Dans ce domaine de température, le métal et ses oxydes sont tous solides et non miscibles. Le dihydrogène et l'eau sont considérés comme des gaz parfaits. Le document 5 donne un diagramme d'équilibre de ce système dans le domaine de température cité ci-dessus. On appliquera l'approximation d'Ellingham.

I.C.1)

- a) Calculer les nombres (degrés) d'oxydation du tungstène dans le métal et ses oxydes. Justifier que chaque étape est bien une réduction par le dihydrogène.
- b) D'après l'étude du I.B, faire un commentaire sur la couleur de l'oxyde W_4O_{11} .

I.C.2)

- a) Dans le domaine de température proposé, les équilibres sont-ils successifs ou simultanés ? Justifier la réponse.
- b) Reproduire simplement le diagramme sur la copie et noter les domaines d'existence de chaque solide, après avoir justifié leurs positions respectives.

I.C.3) On s'intéresse à la dernière étape uniquement, c'est-à-dire la réaction (3) : $WO_2 + 2H_2 = W + 2H_2O$, menée à $t = 1000^\circ C$ ($T = 1273 K$).

- a) Évaluer, dans le domaine de température proposé, l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_3(T)$, l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_3$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ_3$ de la réaction (3). Commenter le signe de $\Delta_r H^\circ_3$ et la faible valeur de $\Delta_r S^\circ_3$.
- b) Calculer la constante d'équilibre K°_3 à $t = 1000^\circ C$ ($T = 1273 K$). Commenter sa valeur numérique.
- c) Donner une condition sur le rapport des pressions partielles en dihydrogène et vapeur d'eau pour que la réaction se produise dans le sens souhaité. Justifier alors l'intérêt de l'excès en dihydrogène et de la technique dite à contre-courant. Cette conduite opératoire convient-elle également aux deux réactions précédentes ? Quel traitement doit subir le dihydrogène en excès après chaque passage dans le four et avant d'y être réinjecté ?

Données :

Numéros atomiques : O: 8 ; W: 74 .

Masses molaires atomiques ($g.mol^{-1}$) : O: 16 ; W: 184 .

Rayons ioniques (pm) : H^+ : 10^{-5} ; Li^+ : 78 ; Na^+ : 98 ; K^+ : 133 ; O^{2-} : 132 ; W^{6+} : 62 .

Constante d'Avogadro : $N_a = 6,02.10^{23} mol^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}$.

Constante de Faraday : $F = 96500 C.mol^{-1}$.

Masse volumique de l'eau à $25^\circ C$: $\mu_{eau} = 1000 kg.m^{-3}$.

Partie II - Couplage des phénomènes de conduction thermique et électrique en régime linéaire. Étude d'un réfrigérateur à effet Peltier

Le but de cette partie est de montrer que, dans certaines circonstances expérimentales, le passage d'un courant électrique (c'est-à-dire un flux de charges) peut donner lieu à un flux thermique (sans rapport avec l'effet Joule), et qu'inversement, l'établissement d'un gradient de température peut provoquer l'apparition d'un courant électrique ou d'une différence de potentiel : c'est ce qu'on appelle les effets thermoélectriques. Une application importante d'un de ces effets, l'effet Peltier, est la réfrigération de circuits électroniques ou optoélectroniques. Les trois sous-parties II.A, II.B et II.C sont très largement indépendantes.

II.A - Forces thermodynamiques

II.A.1) Cas de la conduction thermique pure

Soit un barreau cylindrique homogène et isotrope, d'axe Ox , de section Σ , parcouru par un flux thermique parallèlement à son axe. On donne la conductivité thermique λ du milieu, supposée constante. On se place en régime stationnaire. On suppose le problème unidimensionnel ; on note $T(x)$ la température en un point du barreau, d'abscisse x .

Soit $\vec{j}_q = j_q(x)\vec{e}_x$ le vecteur densité de courant thermique au sein du milieu.

a) Comment faire *expérimentalement* pour que le problème soit bien unidimensionnel ? Montrer que j_q est uniforme dans le barreau.

b) Montrer que l'entropie échangée par la tranche comprise entre les sections d'abscisses x et $x+dx$ avec l'extérieur entre les instants t et $t+dt$ vaut :

$$\delta S_e = \left[\frac{j_q}{T(x)} - \frac{j_q}{T(x+dx)} \right] \Sigma dt.$$

En déduire que l'entropie créée par unité de temps et de volume de matériau s'écrit :

$$\sigma = j_q \cdot \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{T} \right) = \vec{j}_q \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right).$$

Quelle est la dimension de σ ? Quel en est le sens physique ? Que peut-on dire du signe de σ ?

L'entropie créée par unité de temps et de volume σ s'écrit donc :

$$\sigma = \vec{j}_q \cdot \vec{\Phi}_q \text{ avec } \vec{\Phi}_q = \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right).$$

$\vec{\Phi}_q$ est la « force thermodynamique » de conduction thermique.

c) Le barreau a pour longueur $L = 10 \text{ cm}$, et est constitué de cuivre, de conductivité thermique $\lambda = 400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Ses extrémités sont maintenues aux températures $T(x=0) = 293 \text{ K}$ et $T(x=L) = 273 \text{ K}$.

Calculer numériquement σ au milieu du barreau.

II.A.2) *Cas de la conduction électrique pure.* Le même barreau est maintenant parcouru par un courant électrique de vecteur densité de courant $\vec{j}_e = j_e(x)\vec{e}_x$ supposé uniforme sur une section droite du barreau (comme précédemment, on suppose le problème unidimensionnel). On donne la conductivité électrique γ du milieu supposée uniforme. On se place en régime stationnaire. On note $\vec{E} = E(x)\vec{e}_x$ le champ électrique dans le conducteur et $V(x)$ le potentiel électrostatique. La température T est supposée uniforme au sein du barreau.

0- Expliquer en quelques mots pourquoi les conditions expérimentales ne sont plus identiques à celles données à la question II.A.1.a)

a) Montrer que j_e est uniforme dans tout le conducteur.

b) Calculer la puissance cédée par le champ $\vec{E}$ à la tranche de conducteur comprise entre les sections d'abscisses x et $x+dx$. En déduire l'expression de σ , entropie créée par unité de temps et de volume.

c) Mettre σ sous la forme $\sigma = \vec{j}_e \cdot \vec{\varphi}_e$ où

$$\vec{\varphi}_e = \frac{-\vec{\nabla}V}{T}$$

est la force thermodynamique de conduction électrique.

d) Le barreau conducteur est parcouru par un courant de 100mA ; sa section vaut $\Sigma = 1\text{mm}^2$. Il est constitué de cuivre de conductivité électrique $\gamma = 5,9 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. La température du barreau vaut $T = 293\text{K}$.

Calculer numériquement σ .

Lorsque le milieu est simultanément le siège de phénomènes de conduction électrique et de conduction thermique, on admet que l'entropie créée par unité de temps et de volume de matériau s'écrit :

$$\sigma = \vec{j}_q \cdot \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) + \vec{j}_e \cdot \frac{-\vec{\nabla}V}{T}$$

On parle alors de couplage thermoélectrique. Il est à noter que ce résultat est absolument non trivial, contrairement à ce que l'on pourrait penser.

II.B - Théorie de la réponse linéaire d'Onsager

À l'équilibre thermodynamique, les vecteurs densités de courant $\vec{j}_q$ et $\vec{j}_e$ sont nuls ; la température T et le potentiel V sont uniformes et constants dans le temps ; les forces thermodynamiques

$$\vec{\varphi}_q = \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) \text{ et } \vec{\varphi}_e = \frac{-\vec{\nabla}V}{T} \text{ sont donc nulles à l'équilibre.}$$

Pour qu'il y ait transport de chaleur ou de charges, il faut donc être hors-équilibre : les forces thermodynamiques $\vec{\varphi}_q$ et $\vec{\varphi}_e$ ne sont alors plus nulles.

Si l'on n'est pas trop loin de l'équilibre, les densités de courant $\vec{j}_q$ et $\vec{j}_e$ dépendent linéairement des forces thermodynamiques $\vec{\varphi}_q$ et $\vec{\varphi}_e$ selon les relations phénoménologiques : $\vec{j}_q = L_{qq}\vec{\varphi}_q + L_{qe}\vec{\varphi}_e$ et $\vec{j}_e = L_{eq}\vec{\varphi}_q + L_{ee}\vec{\varphi}_e$, avec la relation dite d'Onsager $L_{qe} = L_{eq}$. Les coefficients L_{qq} , L_{ee} , et L_{qe} sont des coefficients phénoménologiques. Ceci constitue la théorie de la réponse linéaire mise au point par le physicien norvégien Lars Onsager en 1931, Prix Nobel de chimie en 1968.

On se propose dans cette partie de calculer les coefficients d'Onsager en fonction des données expérimentales dont on dispose sur le milieu étudié :

- sa conductivité thermique λ ;
- sa conductivité électrique γ ;
- son pouvoir thermoélectrique ε défini à courant électrique nul (c'est-à-dire pour $\vec{j}_e = \vec{0}$) par la relation $\vec{\nabla}V = -\varepsilon \cdot \vec{\nabla}T$.

II.B.1) Citer et énoncer au moins une loi phénoménologique linéaire figurant à votre programme.

II.B.2)

a) En vous plaçant dans le cas d'un champ de température uniforme, exprimer L_{ee} en fonction de γ et T .

b) En vous plaçant à courant électrique nul, donner une relation entre $\varepsilon, L_{qe}, L_{ee}, T$ d'une part, et une relation liant $\varepsilon, \lambda, L_{qq}, L_{ee}$ et T , d'autre part.

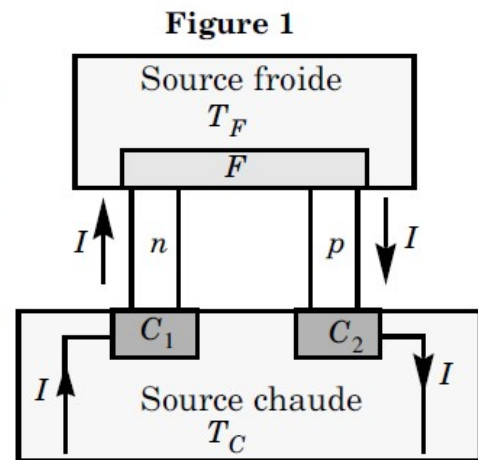
c) En déduire l'expression de $\vec{j}_q$ et $\vec{j}_e$ en fonction de $\lambda, \varepsilon, \gamma, T, \vec{\nabla}T$ et $\vec{\nabla}V$. En déduire finalement la relation :

$$\vec{j}_q = -\lambda \cdot \vec{\nabla}T + \varepsilon T \cdot \vec{j}_e. \quad (4)$$

Commenter. On supposera cette relation valable dans toute la suite.

II.B.3) *Effet Peltier*. On considère un « module à effet Peltier » constitué comme suit (figure 1) : deux barreaux cylindriques semi-conducteurs n et p sont reliés d'une part à une source froide de température T_F par l'intermédiaire d'une plaque métallique F (dont la température vaut T_F), et d'autre part à une source chaude de température T_C , par l'intermédiaire de deux conducteurs dénommés C_1 et C_2 ; les jonctions $n-F$ et $F-p$ sont à la température T_F ; les jonctions C_1-n et $p-C_2$ sont toutes deux à la température T_C . Les parois latérales des deux barreaux semi-conducteurs sont supposées adiabatiques.

On suppose le problème unidimensionnel au sein de chaque barreau. L'ensemble est parcouru par un courant électrique I permanent délivré par un générateur. On note ε_n et ε_p les pouvoirs thermoélectriques des semi-conducteurs n et p .



a) On ne s'intéresse pour le moment qu'au terme $\varepsilon T \cdot \vec{j}_e$ de l'équation (4).

Montrer que la puissance algébriquement reçue par la source froide par l'intermédiaire des deux jonctions $n-F$ et $F-p$ s'écrit : $\mathcal{P}_P^F = (\varepsilon_n - \varepsilon_p) T_F I$. Le passage du courant I du semi-conducteur n au semi-conducteur p , les deux jonctions $n-F$ et $F-p$ étant à la même température, provoque donc un transfert thermique : c'est l'effet Peltier. On appellera $\mathcal{P}_P^F$ « puissance thermique Peltier » algébriquement fournie à la source froide.

b) On suppose $\varepsilon_n - \varepsilon_p < 0$. Quel est le rôle de l'élément à effet Peltier précédemment étudié ? Que se passe-t-il si l'on inverse le sens du courant ? Quel cas vous semble le plus intéressant sur le plan pratique ?

II.C - Étude d'un réfrigérateur à effet Peltier

On souhaite réaliser, à l'aide du module à effet Peltier de la figure 1, un réfrigérateur. On suppose négligeable la résistance électrique de la plaque F . **Les hypothèses de stationnarité et de géométrie unidimensionnelle sont conservées.**

II.C.1) On néglige, pour le moment, l'effet Joule (conductivité électrique grande) ainsi que les pertes par conduction thermique dans les semi-conducteurs n et p (conductivité thermique faible) ; cela implique notamment la relation : $\vec{j}_q = \varepsilon T \cdot \vec{j}_e$ au sein de chaque semi-conducteur, au voisinage des jonctions.

a) Calculer la puissance thermique Peltier $\mathcal{P}_P^C$ fournie à la source chaude. En déduire la puissance électrique $\mathcal{P}_e$ fournie par le générateur au module à effet Peltier en fonction de $\varepsilon_n, \varepsilon_p, T_F, T_C$ et I .

b) On donne les valeurs numériques suivantes :

$$\varepsilon_p = 200 \mu V \cdot K^{-1}; \varepsilon_n = -190 \mu V \cdot K^{-1}; T_F = 273 K; T_C = 293 K \text{ et } I = 5 A.$$

Calculer numériquement $\mathcal{P}_P^F$ et $\mathcal{P}_e$.

c) Montrer que le module à effet Peltier se comporte comme un générateur de tension continue dont on précisera la force électromotrice U ainsi que la résistance interne r ; représenter son schéma électrique équivalent. Calculer numériquement U .

d) Définir et évaluer l'efficacité e de ce réfrigérateur. Comparer e à l'efficacité d'un réfrigérateur fonctionnant suivant un cycle de Carnot entre les températures T_F et T_C . Comment pouvez-vous qualifier le fonctionnement du module dans le cadre du modèle proposé ?

II.C.2) On tient maintenant compte de l'effet Joule et de la conduction thermique dans les deux barreaux semi-conducteurs. On note λ_n et λ_p les conductivités thermiques (supposées indépendantes de la température) des semi-conducteurs n et p ; γ_n et γ_p leurs conductivités électriques (également indépendantes de la température) ; Σ leur section, et L leur longueur. On suppose momentanément que les pouvoirs thermoélectriques ε_n et ε_p dépendent de la température.

a) On considère ici le barreau semi-conducteur de type n . Son axe est l'axe Ox ; la jonction $C_1 - n$ a pour abscisse $x = 0$ et la jonction $n - F$ a pour abscisse $x = L$.

En effectuant un bilan d'énergie sur la tranche comprise entre les sections d'abscisses x et $x + dx$, montrer, en utilisant notamment l'équation (4), que la température $T(x)$ au sein dudit barreau vérifie l'équation différentielle :

$$\lambda_n \frac{d^2 T}{dx^2} - \frac{I}{\Sigma} \frac{d\varepsilon_n}{dT} T(x) \frac{dT}{dx} = - \frac{I^2}{\gamma_n \Sigma^2}.$$

b) Dans le domaine des températures envisagées, on peut raisonnablement considérer ε_n comme indépendant de la température. Déterminer le champ de température $T(x)$ dans le barreau semi-conducteur de type n . En déduire que la puissance thermique autre que la puissance Peltier fournie à la source froide par l'intermédiaire de la jonction $n - F$ s'écrit :

$$\mathcal{P}_n^F = \frac{\lambda_n \Sigma}{L} (T_C - T_F) + \frac{1}{2} \frac{L}{\gamma_n \Sigma} I^2.$$

c) Identifier chacun des termes de l'expression trouvée et en donner le sens physique.

II.C.3)

a) On suppose également le pouvoir thermoélectrique ε_p indépendant de la température. Déduire de ce qui précède la puissance **totale** $\mathcal{P}_F$ fournie à la source froide (puissance Peltier comprise). On pourra poser :

$$R = \frac{L}{\Sigma} \left(\frac{1}{\gamma_n} + \frac{1}{\gamma_p} \right) \text{ et } G = \frac{\Sigma}{L} (\lambda_n + \lambda_p).$$

b) Que représentent les grandeurs R et G ? Commenter les expressions de R et G .

c) On donne les valeurs numériques suivantes : $\gamma_n = 7,1 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$;

$\gamma_p = 8,3 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$; $\lambda_n = 1,25 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$; $\lambda_p = 1,15 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$; $L = 5 mm$ et $\Sigma = 25 mm^2$. Calculer numériquement R et G . Quelles précautions doit-on prendre concernant les jonctions et les soudures des fils d'alimentation ?

d) Calculer numériquement $\mathcal{P}_F$ pour $I = 5 A$ et $T_C = 293 K$ dans les deux cas suivants : $T_F = 273 K$ et $T_F = 253 K$. Commenter.

Au vu des valeurs numériques calculées, discuter la validité des deux approximations faites à la question II.C.1.

e) Déterminer la température minimale T_{Fmin} que permet d'atteindre le réfrigérateur, en fonction du courant I et de la température T_C . Application numérique pour $I = 5 A$ et $T_C = 293 K$.

II.C.4)

a) Donner l'expression de la puissance totale $\mathcal{P}_C$ fournie à la source chaude. En déduire l'expression de la puissance électrique $\mathcal{P}_e$ fournie par le générateur au module à effet Peltier. Calculer numériquement $\mathcal{P}_e$ pour $T_C = 293 K$, $T_F = 273 K$ et $I = 5 A$.

b) Que vaut l'efficacité e du réfrigérateur à effet Peltier dans les mêmes conditions expérimentales ? Comparer les résultats à ceux de la question II.C.1-d. Quelles sont ici les causes d'irréversibilité dans le fonctionnement du réfrigérateur ?

c) Donner le schéma électrique équivalent du module à effet Peltier et préciser les valeurs de sa force électromotrice U et de sa résistance interne r . Comparer ces résultats aux valeurs trouvées en II.C.1-c.

II.C.5) On souhaite obtenir une puissance de réfrigération de $50 W$ pour $T_F = 273 K$, $T_C = 293 K$ et $I = 5 A$. Combien de modules faut-il utiliser ? Comment doit-on les assembler ? Comment qualifieriez-vous le montage du point de vue électrique ? du point de vue thermique ?

••• FIN •••
