

Durée 4h

*N.B. : Le candidat attachera la plus grande importance à la **clarté**, à la **précision** et à la **concision** de la **rédaction**. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.*

## RAPPEL DES CONSIGNES

- Utiliser uniquement un **stylo noir ou bleu foncé non effaçable** pour la rédaction de votre composition ; **d'autres couleurs, excepté le vert**, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les **schémas** et la **mise en évidence des résultats**.
- **Ne pas utiliser de correcteur**.
- **Numéroter les copies** : "i/nombre total".
- **Respecter les notations** de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la **numérotation de la question posée**.
- **Écrire le mot FIN à la fin de votre composition**.

**Ex 1 : Croissance hivernale de l'épaisseur de la glace de la banquise**

Pour étudier la croissance de la couche de glace en hiver, on modélise l'océan sous la banquise en formation de la manière suivante (cf. fig. 5) : en profondeur, la température de l'eau est maintenue constante à  $T_1 = 4^\circ\text{C}$  par les courants océaniques. Sur une hauteur constante  $e$  sous la banquise, l'eau se refroidit progressivement jusqu'à atteindre  $T_0 = 0^\circ\text{C}$  à l'altitude  $z = 0$  de formation de la glace (on néglige tout effet de salinité de l'eau). La couche de glace a une épaisseur croissante  $z_g(t)$  qu'il s'agit de déterminer ; au-dessus de celle-ci, l'air est à la température constante  $T_2 = -40^\circ\text{C}$ . On notera  $\lambda_e$  et  $\lambda_g$  les conductivités thermiques et  $c_e$  et  $c_g$  les capacités thermiques massiques de l'eau liquide et de la glace,  $\rho_g$  et  $l_f$  la masse volumique et l'enthalpie massique de fusion de la glace ; toutes ces grandeurs sont des constantes.

L'épaisseur de glace  $z_g(t)$  augmente régulièrement du fait de la cristallisation de l'eau refroidie à  $T_0 = 0^\circ\text{C}$  à la base de la couche de glace. Toutes les études pourront être faites pour un système défini par un cylindre vertical de surface  $S$  unité (cf. fig. 5) au sein duquel les transferts thermiques unidimensionnels sont régis par la loi de Fourier.

- 17 — Par une étude des échanges thermiques de l'épaisseur  $\delta z$  prise à l'intérieur de la glace, établir une équation aux dérivées partielles vérifiée par la température  $T_g(z,t)$  au sein de la glace.
- 18 — Déterminer une expression donnant l'ordre de grandeur de la durée  $\Delta t$  de la diffusion thermique au sein de la glace sur une hauteur  $\Delta z$ . Quelle durée doit-on attendre afin de pouvoir considérer que, pour des évolutions assez lentes, la température  $T_g$  ne dépend pratiquement plus du temps ? Préciser ce que l'on entend par « assez lentes ».
- On se place dans ce cas dans toute la suite : dans l'eau comme dans la glace, les répartitions de température seront supposées quasi-statiques.*
- 19 — Définir et exprimer les résistances thermiques  $R_g$  et  $R_e$ , pour une aire donnée  $S$ , des couches de glace et d'eau refroidie sous la glace.

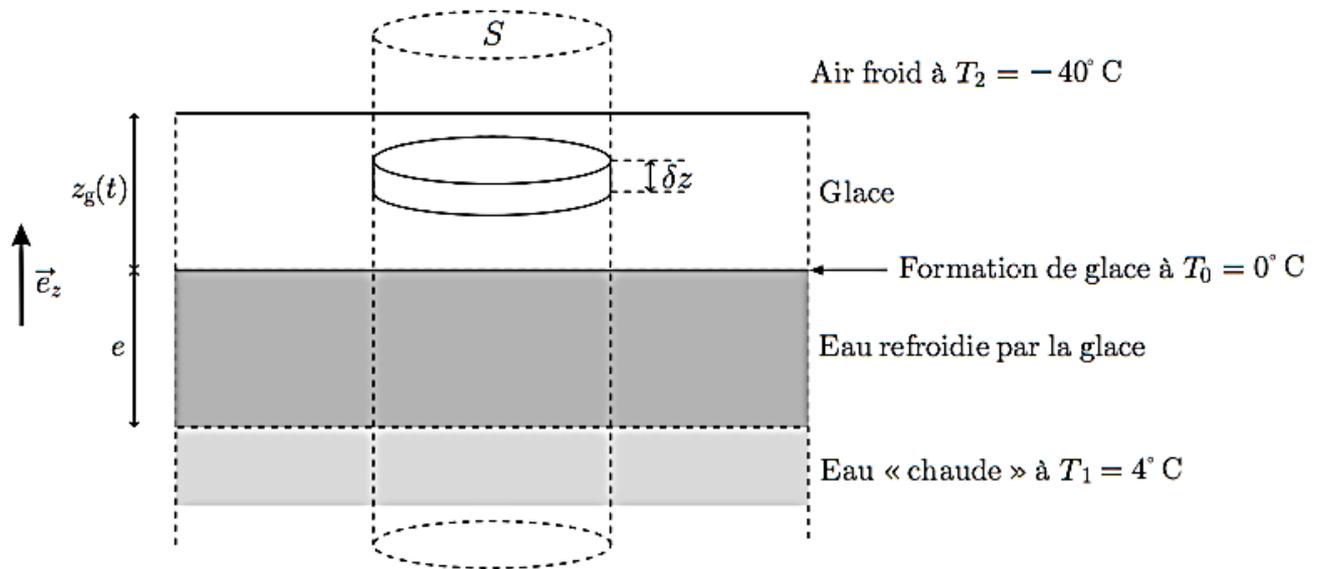


FIGURE 5 – L'océan sous la banquise en formation

Les transferts thermiques à travers la surface supérieure de la banquise sont décrits par la loi de Newton des transferts pariétaux (radiatifs et convecto-conductifs) : la puissance échangée par unité d'aire de cette surface vérifie  $|\mathcal{P}_u| = h|T_s - T_2|$  où  $T_s$  est la température au sommet de la couche de glace ; le coefficient  $h > 0$  de la loi de Newton est supposé connu et constant.

□ 20 — Exprimer la résistance thermique  $R_i$ , pour une aire  $S$ , de l'interface entre l'air et la glace.

□ 21 — Montrer que le régime quasi-permanent de croissance de la couche de glace peut être décrit par le schéma électrique équivalent de la figure 6 et préciser l'expression du « courant »  $\Phi$  du « générateur de courant » en fonction notamment de  $l_f$ ,  $\rho_g$  et de la vitesse de croissance  $v_g = \frac{dz_g}{dt}$  de la couche de glace.

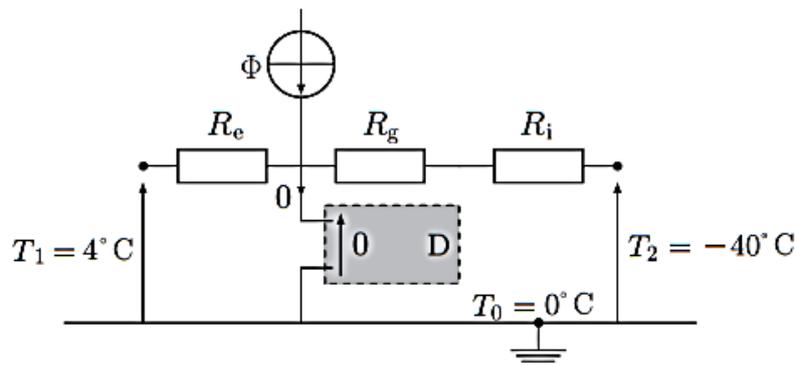


FIGURE 6 – Circuit électrique équivalent à la croissance de la couche de glace. Le dipôle D représenté sur cette figure permet d'assurer une différence de potentiel nulle sans appel de courant dans cette branche du circuit.

□ 22 — Établir l'équation différentielle vérifiée par  $z_g(t)$ . On suppose que pour toutes les valeurs de  $t$  considérées on a  $\frac{e}{\lambda_e} \gg \frac{z_g}{\lambda_g} + \frac{1}{h}$ , en déduire la loi d'évolution de l'épaisseur de la couche de glace sous la forme  $\tau_g [l_g z_g(t) + z_g^2(t)] = \ell_g^2 t$  où l'exprimera les grandeurs  $\tau_g$  et  $\ell_g$  en fonction des paramètres du modèle. L'instant  $t = 0$  correspond au début de la formation de la banquise.

□ 23 — Tracer et commenter l'allure de la courbe donnant  $z_g$  en fonction de  $t$ . On montrera notamment l'existence de deux régimes successifs.

## Ex 2 : L'énergie thermique des mers

En 1869, dans son livre, Vingt mille lieues sous les mers, Jules Verne fait référence aux « eaux de surface et les eaux profondes des océans pour produire de l'électricité ». Cette idée d'utiliser la différence de température entre les eaux de surface et les eaux profondes afin de produire de l'électricité est appelée ETM (énergie thermique des mers) en français et OTEC (Ocean Thermal Energy Conversion) en anglais. L'IFREMER considère que le coût du pompage des eaux profondes n'est rentable que pour une différence de température d'au moins 20 °C entre l'eau de mer chaude prélevée à la surface et l'eau de mer froide prélevée en profondeur.

### I Généralités

**Q 1.** Représenter le diagramme synoptique d'une machine ditherme produisant du travail en précisant les signes des différents échanges énergétiques.

**Q 2.** Exprimer et calculer le rendement de Carnot de cette machine fonctionnant entre des sources de températures  $T_c = 26\text{ °C}$  et  $T_f = 5\text{ °C}$ . Commenter le résultat.

On envisage l'installation d'une centrale ETM à La Réunion. Le profil de température de l'eau de l'océan autour de cette île est donné sur la figure 1.

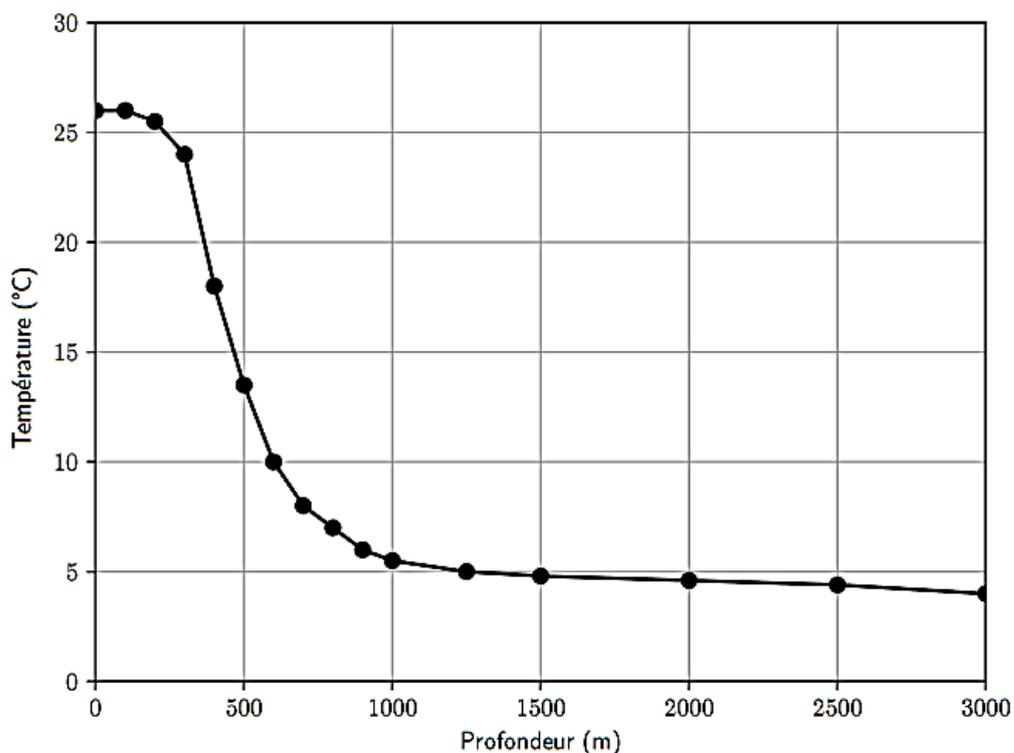
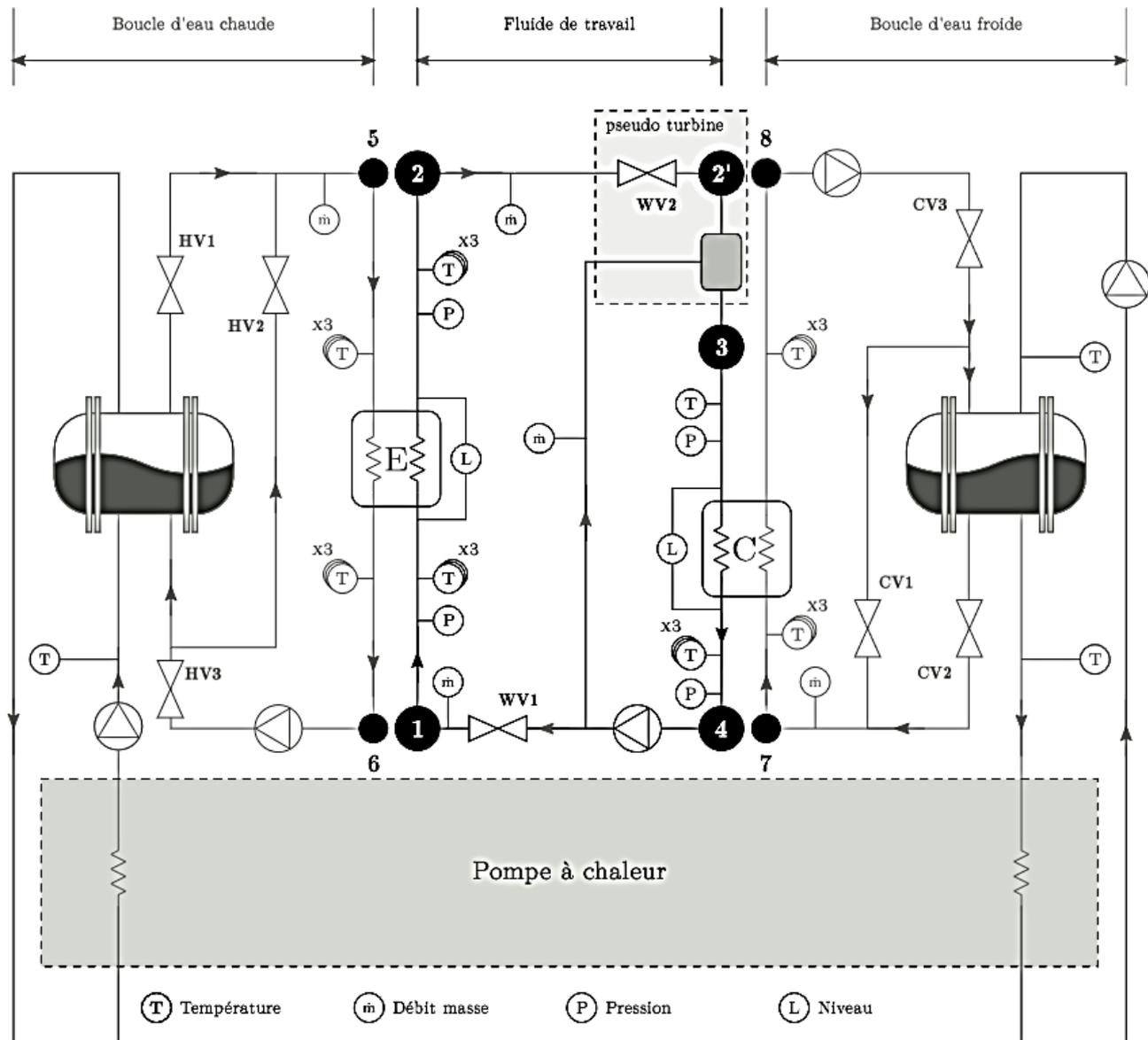


Figure 1 Température de l'eau de l'océan en fonction de la profondeur à La Réunion.

**Q 3.** Déterminer la profondeur à laquelle on devra prélever l'eau profonde pour qu'une installation à La Réunion soit rentable.

## II Centrale ETM en cycle fermé

Un prototype de centrale ETM est installé à La Réunion. Il n'est pas raccordé à l'océan et une pompe à chaleur simule les sources d'eau chaude et d'eau froide. L'ammoniac est le fluide de travail et son évolution est représentée sur la partie centrale de la figure 2. Le cycle réel de l'ammoniac est également représenté figure 3(a), ainsi qu'un cycle virtuel figure 3(b) expliqué ensuite.



**Figure 2** Schéma global du prototype ETM. Hal open science, Étude expérimentale d'un prototype ETM à La Réunion.

- L'ammoniac passe dans un évaporateur E adiabatique et isobare à double flux sous la pression de 9 bar où l'eau chaude le fait s'évaporer en vapeur juste saturante (point 1 à point 2).
- La vapeur produite est détendue de manière isenthalpique dans la vanne WV2 jusqu'à la pression de 6 bar (point 2 à point 2'). Une petite quantité de liquide froid, prélevée avant la vanne WV1, est injectée dans la vapeur chaude de façon à diminuer sa température (désurchauffe isobare) (point 2' à point 3). Ces transformations (détente et désurchauffe) sont contrôlées de telle sorte qu'elles donnent les mêmes propriétés au fluide que s'il avait été soumis à une détente isentropique dans une turbine jusqu'à la pression de 6 bar (point 2 au point 3 figure 3(b)).
- Le fluide de travail est ensuite condensé en liquide juste saturant par un condenseur C adiabatique et isobare à double flux grâce à l'eau froide (point 3 à point 4) puis ramené vers l'évaporateur avec une pompe à la pression de 9 bar (point 4 à point 1) en fonctionnement isentropique (la pompe est notée  $P_1$  sur la figure 3).

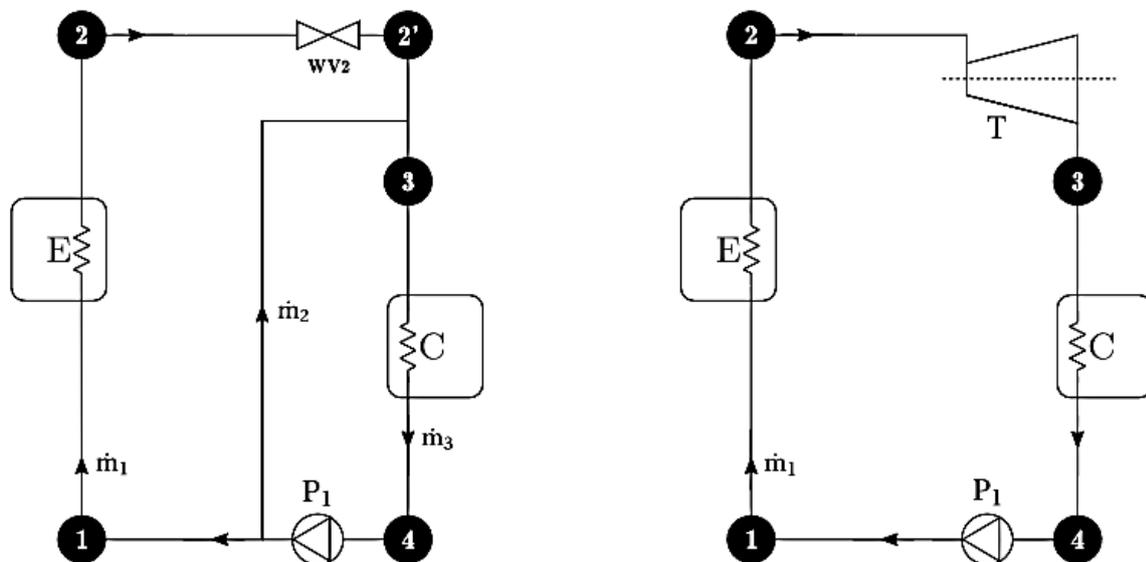


Figure 3 Cycle réel (a) à gauche et cycle virtuel (b) à droite de l'ammoniac.  
Hal open science, Étude expérimentale d'un prototype ETM à La Réunion.

La centrale fonctionne en régime stationnaire et on néglige les variations d'énergies potentielle et cinétique. Les liquides sont considérés comme incompressibles. Eau chaude et eau froide ont même débit massique. Les transformations isentropiques sont supposées adiabatiques et réversibles.

Données	Débit massique	Température d'entrée (en °C)	Température de sortie (en °C)
Eau chaude	$\dot{m}_e$	$T_5 = 26$	$T_6 = 24,5$
Eau froide	$\dot{m}_e$	$T_7 = 5$	$T_8$

Tableau 1 Données et notations relatives aux circuits d'eau.

On note  $x$  la fraction massique en vapeur de l'ammoniac. On donne le tableau suivant :

Point $i$	$T_i$ (°C)	$P_i$ (bar)	$x_i$	$h_i$ (kJ·kg <sup>-1</sup> )	$s_i$ (kJ·K <sup>-1</sup> ·kg <sup>-1</sup> )
1	12	9		240	1,15
2'		6			

Tableau 2 Quelques paramètres pour deux points du cycle.

### Données numériques

Masse volumique de l'eau de mer	$\rho_1 = 1,0 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Capacité thermique massique de l'eau liquide	$c_e = 4,0 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Débits massiques de l'ammoniac	$\dot{m}_1 = 4,0 \times 10^{-1} \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ et $\dot{m}_2 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$

Les diagrammes d'état de l'ammoniac, nommé R717 en tant que fluide frigorigène, sont fournis dans les documents réponses 1 et 2, respectivement dans les systèmes de coordonnées  $(P, h)$  et  $(T, s)$ .

**Q 6.** Sur les diagrammes  $(P, h)$  et  $(T, s)$  des documents réponses 1 et 2, mentionner les noms des courbes de saturation, puis indiquer la phase stable associée à chaque domaine. Faire apparaître le point critique que l'on définira et donner sa température et sa pression.

On utilise désormais les diagrammes des documents réponses 3 et 4 qui présentent des agrandissements de parties des diagrammes des documents réponses 1 et 2 sans les courbes isochores pour plus de lisibilité :

- le document réponse 3 contient le diagramme  $(P, h)$  sur lequel figurent en tirets et points alternés les isothermes graduées en degrés Celsius et en tirets les isentropes graduées en kJ·K<sup>-1</sup>·kg<sup>-1</sup> ;
- le document réponse 4 contient le diagramme  $(T, s)$  sur lequel figurent en en tirets et points alternés les isobares graduées en bars et en tirets les isenthalpes graduées en kJ·kg<sup>-1</sup>.

**Q 7.** Déterminer  $T_{\text{vap,HP}}$  et  $T_{\text{vap,BP}}$ , les températures de vaporisation aux pressions respectives de 9 bar et 6 bar.

**Q 8.** Déterminer les valeurs numériques des enthalpies massiques de vaporisation  $\Delta h_{\text{vap,HP}} = \Delta h_{\text{vap}}(9 \text{ bar})$  et  $\Delta h_{\text{vap,BP}} = \Delta h_{\text{vap}}(6 \text{ bar})$ .

Q 9. La compression isentrope entre les points 4 et 1 est représentée sur le diagramme  $(P, h)$  du document réponse 3. Justifier sa forme.

Q 10. La détente isenthalpe entre les points 2 et 2' est représentée sur le diagramme  $(T, s)$  du document réponse 4. À l'aide des deux diagrammes, déterminer la température  $T_2$ , l'enthalpie massique  $h_2$  et l'entropie massique  $s_2$ . Préciser sous quelle(s) phase(s) se trouve l'ammoniac au point 2'.

Q 11. La détente isentrope entre les points 2 et 3 est représentée sur le diagramme  $(P, h)$  du document réponse 3. À l'aide des deux diagrammes, déterminer la température  $T_3$ , l'enthalpie massique  $h_3$  et l'entropie massique  $s_3$ .

Q 12. Représenter sur les diagrammes  $(P, h)$  et  $(T, s)$  des documents réponses 3 et 4 le cycle effectué par l'ammoniac dans le dispositif ETM. On fera apparaître en particulier les points 1, 2, 2', 3, 4 et 1' (liquide juste saturant à 9 bar).

Q 13. Compléter le tableau du document réponse 5.

Q 14. En déduire la valeur de  $c_a$ , capacité thermique massique de l'ammoniac liquide.

Q 15. Expliquer pourquoi on utilise l'ammoniac comme fluide de travail et non de l'eau. Donner néanmoins un inconvénient de l'utilisation de l'ammoniac.

Q 16. Établir l'expression suivante du premier principe industriel dans le cas d'un système ouvert à une entrée et une sortie, en écoulement permanent avec un débit massique  $D_m$ , en explicitant bien toutes les hypothèses :

$$D_m(h_s - h_e) = \mathcal{P}_u + \mathcal{P}_{th}$$

où  $h_s$  désigne l'enthalpie massique de sortie,  $h_e$  l'enthalpie massique d'entrée,  $\mathcal{P}_u$  la puissance utile reçue par le système due aux pièces mobiles et  $\mathcal{P}_{th}$  la puissance thermique reçue par le système.

En raison de la taille réduite du prototype, une véritable turbine capable de produire la puissance nécessaire n'était pas disponible. Néanmoins, en considérant le cycle virtuel représenté sur la figure 3(b), où la détente isentropique du point 2 au point 3 est attribuée à une turbine virtuelle, on peut calculer le rendement du cycle.

Q 17. Exprimer et calculer  $\mathcal{P}_{th,E,R}$  et  $\mathcal{P}_{th,E,V}$ , les puissances thermiques reçues par l'ammoniac au niveau de l'évaporateur lors des cycles respectivement réel et virtuel, puis commenter leur signe.

Q 18. Exprimer, en fonction des températures,  $\mathcal{P}_{th,ec}$ , la puissance reçue par l'eau chaude au niveau de l'évaporateur (cf. figure 2).

Q 19. En déduire l'expression et la valeur numérique de  $\dot{m}_e$ .

Q 20. Justifier que l'évolution de l'ammoniac traversant la vanne WV2 est isenthalpique.

Q 21. Au niveau du surchauffeur, situé entre les points 2' et 3, donner une relation entre  $\dot{m}_1$ ,  $\dot{m}_2$  et  $\dot{m}_3$ . Calculer  $\dot{m}_3$ .

Q 22. Exprimer et calculer  $\mathcal{P}_{C,R}$  et  $\mathcal{P}_{C,V}$ , puissances reçues par l'ammoniac au niveau du condenseur lors des cycles respectivement réel et virtuel, puis commenter leur signe.

Q 23. Exprimer dans le cas réel  $\mathcal{P}_{ef}$ , la puissance reçue par l'eau froide au niveau du condenseur, puis en déduire la valeur de  $T_g$ .

Q 24. Exprimer et calculer  $\mathcal{P}_{T,V}$ , puissance utile reçue par l'ammoniac dans la turbine T entre les points 2 et 3 du cycle virtuel. Commenter son signe.

Q 25. Exprimer et calculer  $\mathcal{P}_{P_1,R}$  et  $\mathcal{P}_{P_1,V}$ , puissances utiles reçues par l'ammoniac au niveau de la pompe  $P_1$  lors des cycles respectivement réel et virtuel.

Q 26. Déduire de l'étude précédente le rendement  $\eta_V$  du cycle virtuel.

Q 27. Le rendement obtenu est surestimé. Proposer des justifications.

## Ex 3 : Coefficient de partage et type de volcanisme

---

### Données :

Fonctions :

- `range(n)` renvoie la séquence des  $n$  premiers entiers (de 0 à  $n-1$ ) ;
- `np.sqrt(x)` renvoie  $\sqrt{x}$ .

Opérations sur les listes :

- `len(L)` donne le nombre d'éléments de la liste  $L$  ;
- `L.append(e)` ajoute l'élément  $e$  à la fin de la liste  $L$  ;
- `L[i]` renvoie le  $i$ -ième élément de la liste  $L$  ;
- `sum(L)` renvoie la somme des éléments de la liste  $L$ .

Opérations sur les tableaux numpy (`np.array`) :

- `len(A)` : taille du tableau  $A$  dans sa première dimension (nombre d'éléments pour un vecteur, nombre de lignes pour une matrice) ;
  - `np.random.normal(a, u_a, N)` renvoie un tableau unidimensionnel de taille  $N$  contenant  $N$  valeurs aléatoires suivant une loi normale de valeur moyenne  $a$  et d'écart-type  $u_a$  ;
  - `np.polyfit(L1, L2, 1)` renvoie un tuple contenant la pente et l'ordonnée à l'origine issues d'une modélisation affine des éléments de  $L2$  en fonction de ceux de  $L1$ .
- 

Les magmas sont issus de la fusion partielle des roches du manteau, qui conduit à la formation d'un premier magma appelé magma primaire. Celui-ci cristallise par un refroidissement lent dans la chambre magmatique alimentant un volcan (figure 8). Lors de la cristallisation, les éléments chimiques se répartissent entre la phase solide en formation et la phase liquide, selon leur compatibilité avec les réseaux cristallins des solides formés. Ainsi, les minéraux cristallisent graduellement en quittant le liquide magmatique résiduel et modifient localement sa composition chimique : on parle de différenciation du magma par cristallisation fractionnée.

### V.A – Loi de Rayleigh

On propose de caractériser ce processus de cristallisation par le modèle suivant : on étudie l'évolution de la masse de liquide lors de l'étape de cristallisation ayant lieu entre  $t$  et  $t + dt$  (figure 9). On notera  $m_L(t)$  la masse de liquide restant à l'instant  $t$ . Par ailleurs, on note  $m_L^i(t)$  et  $m_L^i(t + dt)$  les masses respectives d'élément  $i$  dans la phase liquide à  $t$  et à  $t + dt$  et  $m_S^i(t + dt)$  la masse d'élément  $i$  dans la masse  $dm_S$  de magma solide qui cristallise entre  $t$  et  $t + dt$ .

On note  $w_L^i$  et  $w_S^i$  les fractions massiques respectives de l'élément dans les phases liquide et solide, exprimées ici en parties par million (ppm) avec  $1 \text{ ppm} = 10^{-6} = 1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

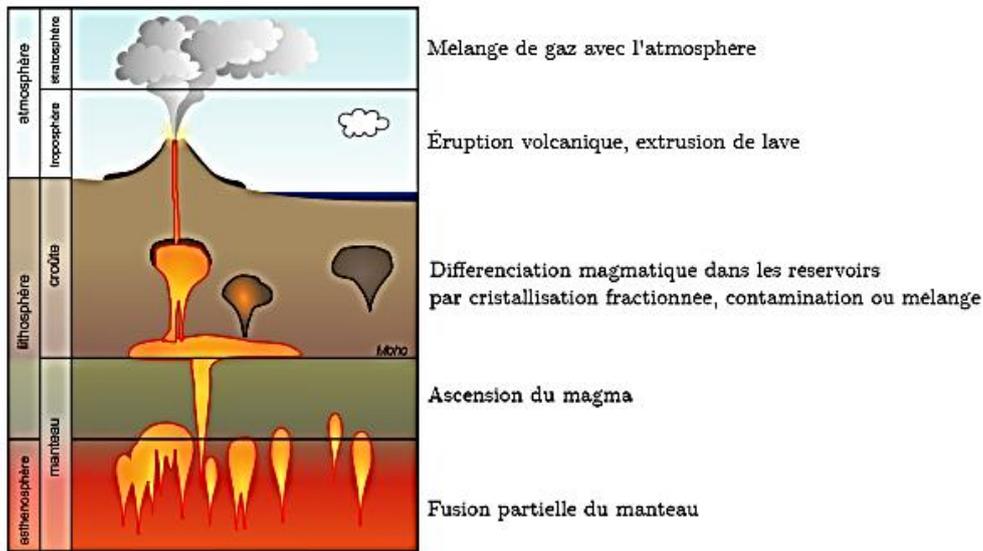


Figure 8 Magnétisme et volcanisme. D'après Wikipédia.

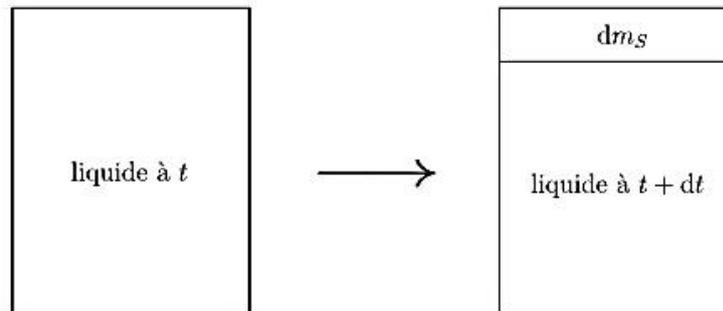


Figure 9 Processus de cristallisation entre  $t$  et  $t + dt$ .

Q 34. Exprimer  $m_L^i(t)$ ,  $m_L^i(t + dt)$  et  $m_S^i(t + dt)$  en fonction de  $w_L^i(t)$ ,  $w_L^i(t + dt)$ ,  $w_S^i(t + dt)$ ,  $m_L(t)$ ,  $m_L(t + dt)$  et  $dm_S$ .

On utilise la notion de coefficient de partage solide-liquide de l'élément  $i$ , noté  $D_i$ , pour caractériser ce transfert de l'élément  $i$  de la phase liquide vers la phase solide. Ce coefficient est d'autant plus grand que l'élément a une grande compatibilité avec le réseau cristallin de la phase solide. Il est défini par  $D_i = \frac{w_S^i(t + dt)}{w_L^i(t)}$ . On le suppose constant sur chaque étape de différenciation considérée.

On note  $m_{L,0}$  la masse initiale de liquide magmatique avant différenciation et  $f = \frac{m_L}{m_{L,0}}$  le degré de différenciation. La fraction massique initiale de l'élément  $i$  dans la phase liquide est notée  $w_{L,0}^i$ .

Q 35. En traduisant la conservation de la matière totale, puis la conservation de l'élément  $i$  entre les instants  $t$  et  $t + dt$ , établir une relation entre  $D_i$ ,  $\frac{dm_L}{m_L}$  et  $\frac{dw_L^i}{w_L^i}$ . En déduire la loi dite de Rayleigh :

$$w_L^i(t) = \beta f^{D_i - 1}$$

où on exprimera  $\beta$  en fonction des données du problème.

### V.B – Validation de l'hypothèse d'un processus de cristallisation fractionnée

Dans la suite de cette partie, on veut valider l'hypothèse que le magma actif dans la formation des volcans de la Chaîne des Puys, près de Clermont-Ferrand, suit effectivement un processus de cristallisation fractionnée.

Le volcanisme lié à la Chaîne des Puys a débuté il y a environ 100 000 ans et a présenté quatre périodes majeures : entre  $-100\,000$  et  $-90\,000$  ans ; entre  $-75\,000$  et  $-70\,000$  ans ; entre  $-45\,000$  et  $-30\,000$  ans et entre  $-13\,500$  et  $-9\,000$  ans. On dispose d'un ensemble d'échantillons de roches volcaniques éjectées lors de ces

périodes d'activité, chacune étant donc relative à un stade plus ou moins avancé de différenciation du magma au moment de l'éruption. Le Rubidium (Rb) et le Thorium (Th) sont présents à l'état de traces dans les liquides et les roches magmatiques. Ils se caractérisent par une forte affinité pour le liquide magmatique dans lequel ils forment des structures très stables et, au contraire, sont incompatibles avec la plupart des mailles cristallines. Leurs coefficients globaux de partage dépendent peu de la nature des phases minérales du solide qui cristallise. Il est d'autre part possible de doser la teneur en Rb et Th dans des échantillons de roches. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

$w(\text{Rb})$ en ppm	5,21	6,52	6,81	8,51	12,8	13,5	15,8	17,9	21,3	22,1
$w(\text{Th})$ en ppm	37,5	46,7	47,8	57,1	90,6	90,9	110	130	152	157

**Tableau 1** Extrait des données relatives à l'évolution de la fraction massique en Rb en fonction de celle en Th en parties par million (ppm) dans différents produits volcaniques de la Chaîne des Puys. D'après Villemant B., 1985. *La différenciation des séries volcaniques : géochimie des éléments tracés dans les séries du Massif Central et d'Italie centrale*. Thèse de doctorat. Université Paris VI.

On suppose que le résultat de mesure est bien décrit par une variable aléatoire de densité normale avec une incertitude-type sur les fractions massiques de la forme  $u(w) = \frac{\Delta}{\sqrt{3}} w$  où  $\Delta = 5\%$ .

Les produits volcaniques éjectés lors d'une éruption sont représentatifs de la composition du liquide magmatique dont ils sont issus à un moment donné dans l'histoire de la différenciation de ce liquide.

**Q 36.** Montrer que, pour deux éléments  $i$  et  $j$  dont les coefficients de partage vérifient  $D_i \ll 1$  et  $D_j \ll 1$ , le rapport  $w_L^i/w_L^j$  est constant.

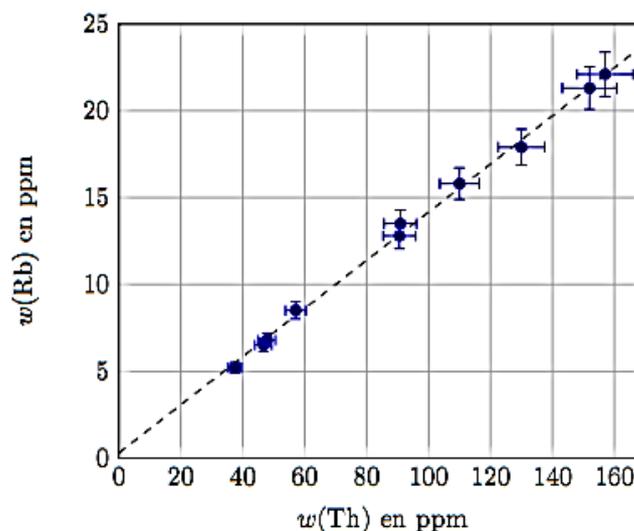
On se propose d'utiliser une procédure Monte-Carlo pour valider l'hypothèse d'un processus de cristallisation fractionnée. Le code en langage Python correspondant est fourni en annexe 1 ; des informations complémentaires sont précisées dans les données du début de l'exercice.

**Q 37.** Décrire en quelques lignes le principe d'une simulation Monte-Carlo en faisant le lien avec les variables  $A$ ,  $X$ ,  $a$  et  $u_a$  du code proposé en annexe 1. On commentera en particulier précisément le rôle des lignes 25, 36 et 38.

On obtient après une exécution du code Python de l'annexe 1 dans l'interpréteur l'affichage suivant :

```
La pente a est 0.1386273960033664 d'incertitude-type 0.0049036710758989
L'ordonnée à l'origine b est 0.2983346169365785 ppm d'incertitude-type
0.3494478625397468 ppm
```

On obtient également le graphique de la figure 10 où l'incertitude élargie à 95 % de confiance est donnée par  $U = 2u$ ,  $u$  étant l'incertitude-type.



**Figure 10** Tracé de  $w(\text{Rb})$  en fonction de  $w(\text{Th})$  avec des barres d'incertitudes élargies à 95 % de confiance.

**Q 38.** Expliquer en quoi ce résultat permet de conclure sur la validation de l'hypothèse de processus de cristallisation fractionnée.

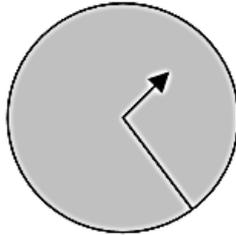
## Annexe 1 – Code Monte Carlo

```
1 # Importation des bibliothèques
2 import numpy as np # Commandes de calculs numériques
3 import numpy.random as rd # Commandes de générateurs aléatoires
4 import matplotlib.pyplot as plt # Commandes de tracés
5
6 # Liste des valeurs des fractions massiques w en Rb en ppm
7 Rb = [5.21, 6.52, 6.81, 8.51, 12.8, 13.5, 15.8, 17.9, 21.3, 22.1]
8 # Liste des valeurs des fractions massiques w en Th en ppm
9 Th = [37.5, 46.7, 47.8, 57.1, 90.6, 90.9, 110, 130, 152, 157]
10
11 # Régression linéaire
12 # Calcul de la pente et de l'ordonnée à l'origine
13 # de la droite  $w(\text{Rb}) = a \cdot w(\text{Th}) + b$ 
14 a, b = np.polyfit(Th, Rb, 1)
15
16 # Incertitude-types sur les fractions massiques en Rb et Th
17 u_Rb = [0.05*y/np.sqrt(3) for y in Rb]
18 u_Th = [0.05*x/np.sqrt(3) for x in Th]
19 NbreTirages = 10000
20 A, B = [], []
21 A_carre, B_carre = [], []
22 for j in range(NbreTirages):
23     X = []
24     for i in range(len(Th)):
25         x = rd.normal(Th[i], u_Th[i], 1)[0]
26         X.append(x)
27     Y = []
28     for k in range(len(Rb)):
29         y = rd.normal(Rb[k], u_Rb[k], 1)[0]
30         Y.append(y)
31     a, b = np.polyfit(X, Y, 1)
32     A.append(a)
33     A_carre.append(a**2)
34     B.append(b)
35     B_carre.append(b**2)
36 am = sum(A)/NbreTirages
37 bm = sum(B)/NbreTirages
38 u_a = np.sqrt(sum(A_carre)/NbreTirages-am**2)
39 u_b = np.sqrt(sum(B_carre)/NbreTirages-bm**2)
40
41 # Affichage des résultats de la modélisation
42 print("La pente a est", am, "d'incertitude-type", u_a)
43 print("L'ordonnée à l'origine b est", bm, "ppm d'incertitude-type", u_b, "ppm")
44
45 # Tracé des données avec incertitudes élargies et du modèle affine
46 plt.errorbar(Th, Rb, xerr=2*np.array(u_Th), yerr=2*np.array(u_Rb), capsize=3, fmt="o")
47 plt.plot([0, 170], [bm, am*170+bm], 'k--')
48 plt.axis([0, 170, 0, 25]) # Limites du tracé
49 plt.xlabel("w(Th) en ppm") # Légende des abscisses
50 plt.ylabel("w(Rb) en ppm") # Légende des ordonnées
51 plt.grid() # Grille
52 plt.show() # Affichage
```

## Ex 4 : Un modèle globuleux pour l'hydrogène atomique (1902)

Sir Joseph-John Thomson (1856-1940), Nobel 1906

Proton sphérique  
uniformément chargé



L'anglais J.J.Thomson proposa de représenter le noyau comme une sphère finie de centre O, de rayon R, chargée avec une densité uniforme de charge volumique  $\rho$ . La charge totale de la sphère est celle du noyau :  $+e$ .

Soit un point M de coordonnées sphériques  $(r, \theta, \varphi)$  et les vecteurs unitaires des coordonnées sphériques  $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_\varphi)$  ;  $\vec{OM} = r \cdot \vec{u}_r$

### I-1 Calcul du champ électrique au point M

Déterminer l'expression du champ électrique  $\vec{E}(M)$  en fonction de  $\rho$ ,  $\epsilon_0$  et  $\vec{OM}$  pour un point M à l'intérieur de la sphère.

### I-2 Étude du mouvement d'oscillation de l'électron

Dans ce modèle, l'électron n'est soumis qu'à la force d'attraction du noyau dans le repère galiléen lié à ce dernier. L'électron de masse  $m_e$  est au point M et reste à l'intérieur du noyau ( $r < R$ ).

I-2-a Démontrer que  $\frac{d^2\vec{OM}}{dt^2} + \omega_0^2 \cdot \vec{OM} = \vec{0}$ .

Exprimer la fréquence  $f_0$  de cet oscillateur harmonique en fonction uniquement de  $e$ ,  $R$ ,  $\epsilon_0$  et  $m_e$ .

I-2-b La plus petite fréquence observée à l'époque dans le spectre de l'hydrogène atomique était  $f_{\min} = 460 \text{ THz} = 460 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$ . En déduire une valeur numérique  $R_{\max}$  majorant R. C'est l'ordre de grandeur du rayon du noyau.

### I-3 Critique du modèle

Quelle est l'estimation actuelle du rayon du noyau d'hydrogène ?

Ce modèle a été rapidement abandonné au profit du modèle planétaire de Bohr suite aux expériences de Rutherford en 1912-1913.

## Données

### Constantes :

Permittivité du vide :	$\epsilon_0 = 8,8 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
Célérité de la lumière :	$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
Constante de Planck :	$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
Nombre d'Avogadro :	$N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Charge élémentaire :	$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Electron Volt :	$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Constante des gaz parfaits :	$R = 8,32 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Accélération de pesanteur :	$g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$
Constante de Rydberg pour l'isotope $^1\text{H}$ :	$R_H = 109\,740 \text{ cm}^{-1}$

Masses atomiques

On note  $m_H$  et  $m_D$  les masses respectives des noyaux de  $^1\text{H}$  et  $^2\text{H}$  (deutérium)

$m_H = 1,00782 \text{ u}$  ;  $m_D = 2,0141 \text{ u}$  ; avec u unité de masse atomique

Pour l'électron,  $m_e = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ u} = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

### **Ex 5 : Oxydation d'un halogénure d'hydrogène**

On considère la réaction en phase gazeuse entre l'acide chlorhydrique  $HCl_{(g)}$  et le dioxygène  $O_{2(g)}$  qui donne du dichlore  $Cl_{2(g)}$  et de l'eau.

- 1) Ecrire l'équation bilan de cette réaction avec les nombres stœchiométriques entiers minimaux.
- 2) Déterminer l'enthalpie standard de cette réaction. Commenter.
- 3) Si les conditions opératoires sont réunies pour que l'eau soit produite à l'état liquide, comment l'enthalpie standard de réaction est modifiée ?

**Données :**

Espèces	$H_2O_{(g)}$	$HCl_{(g)}$
$\Delta_f H^\circ (kJ.mol^{-1})$	-241,81	-92,31

$$\Delta_{vap} H^\circ(eau, 100^\circ C) = 44 kJ.mol^{-1}$$

**-- FIN DE L'ENONCE --**