Corrigé du DS n°3bis (Centrale - Mines)

1 Premier problème. Thermochimie. Décomposition de l'eau

1. On fait un bilan de matière :

	$2H_2O(g)$	$=$	$2H_2(g)$	$+$	$O_2(g)$	$n_{tot,g}$
EI	n_0		0		0	n_0
Équ.	$n_0-2\xi_E$		$2\xi_E$		ξ_E	$n_0+\xi_E$

En utilisant la loi des gaz parfaits, on obtient :

$$P = n_{tot,g}\frac{RT_0}{V} = (n_0+\xi_E)\frac{RT_0}{V} \quad \text{et} \quad P(H_2O) = (n_0-2\xi_E)\frac{RT_0}{V}$$

donc :

$$\frac{P}{P(H_2O)} = \frac{n_0+\xi_E}{n_0-2\xi_E} \iff Pn_0 - P\,2\xi_E = P(H_2O)n_0 + P(H_2O)\xi_E$$

d'où

$$\boxed{\xi_E = \frac{n_0(P-P(H_2O))}{2P+P(H_2O)}}$$

2. À l'équilibre : $\prod_i a_{i,éq}^{\nu_i} = K°(T_0) = \dfrac{a(O_2)_{éq}\,a(H_2)_{éq}^2}{a(H_2O)_{éq}^2}$

donc :

$$K°(T_0) = \frac{P(O_2)P(H_2)^2}{P(H_2O)^2P°}$$

or $P(H_2) = 2\xi_E\dfrac{RT_0}{V}$ et $P(O_2) = \xi_E\dfrac{RT_0}{V}$ donc $P(H_2) = 2P(O_2)$.

De plus la loi de Dalton impose

$$P(H_2O) + P(H_2) + P(O_2) = P$$

donc $P(H_2O) + 3P(O_2) = P \iff P(O_2) = \dfrac{P-P(H_2O)}{3}$

En éliminant $P(O_2)$ et $P(H_2)$ dans la loi d'action des masses, nous obtenons :

$$K°(T_0) = \frac{4P(O_2)^3}{P(H_2O)^2P°} = \frac{4}{27}\frac{(P-P(H_2O))^3}{P(H_2O)^2P°}$$

3. AN : $K°(T_0) = 2,76.10^{-5}$ et $\xi_E = 4,58.10^{-2}$ mol

4. On en déduit : $V = (n_0 + \xi_e)\dfrac{RT_0}{P} \overset{AN}{=} 0{,}79\ m^3$

5. En notant :

(1) $2CO_2(g) = 2CO(g) + O_2(g)$

(2) $CO_2(g) + H_2(g) = CO(g) + H_2O(g)$

(3) $2H_2O(g) = 2H_2(g) + O_2(g)$

On constate que $(3) = (1) - 2\times(2)$ ce qui entraîne que $K^\circ = K_1^\circ \times (K_2^\circ)^{-2} = K_1^\circ/(K_2^\circ)^2$ et donc :

$$\underline{K^\circ = 2{,}79.10^{-5}}$$ On retrouve le même résultat.

6) On sait que :

$$\Delta_r G^\circ(T_0) = -RT_0 \ln K^\circ(T_0) = 2{,}18.10^5\ J.mol^{-1}$$
$$= \Delta_r H^\circ - T_0 \Delta_r S^\circ$$

On en déduit :

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ(T_0)}{T_0} = 121\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

avec

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(O_2(g), T_0) + 2S_m^\circ(H_2(g), T_0) - 2S_m^\circ(H_2O(g), T_0)$$

d'où :

$$S_m^\circ(H_2O(g), T_0) = \frac{S_m^\circ(O_2(g), T_0) + 2S_m^\circ(H_2(g), T_0) - \Delta_r S^\circ}{2}$$

A.N. : $$\underline{S_m^\circ(H_2O(g), T_0) = 284\ J.K^{-1}.mol^{-1}}$$

7. (a) le taux de transformation de $H_2O(g)$ est $\tau = 2\xi_e/n_0 = 0{,}10 \Leftrightarrow \xi_e = n_0\tau/2 = 0{,}1$ mol. Les activités des différents gaz à l'équilibre chimique sont :

$$a(H_2O)_{eq} = \frac{n_0 - 2\xi_e}{n_0 + \xi_e}\frac{P_1}{P^\circ} = \frac{n_0 - n_0\tau}{n_0 + n_0\tau/2}\frac{P_1}{P^\circ} = \frac{1-\tau}{1+\frac{\tau}{2}}\frac{P_1}{P^\circ}$$

$$a(H_2)_{eq} = \frac{2\xi_e}{n_0 + \xi_e}\frac{P_1}{P^\circ} = \frac{n_0\tau}{n_0 + n_0\frac{\tau}{2}}\frac{P_1}{P^\circ} = \frac{\tau}{1+\frac{\tau}{2}}\frac{P_1}{P^\circ}$$

2.

$$a(O_2)_{éq} = \frac{\xi_B}{n_0+\xi_B}\frac{P_1}{P^\circ} = \frac{n_0\tau/2}{n_0+n_0\tau/2}\frac{P_1}{P^\circ} = \frac{\tau/2}{1+\tau/2}\frac{P_1}{P^\circ}$$

la loi d'action des masses conduit alors à :

$$K^\circ(T_0) = \frac{\tau}{2+\tau}\,\frac{\cancel{4}\tau^2}{\cancel{(2+\tau)^2}}\,\frac{\cancel{(2+\tau)^2}}{\cancel{4}(1-\tau)^2}\,\frac{P_1}{P^\circ}$$

$$= \frac{\tau^3}{(2+\tau)(1-\tau)^2}\frac{P_1}{P^\circ}$$

d'où on déduit : $P_1 = P^\circ K^\circ(T_0)\dfrac{(2+\tau)(1-\tau)^2}{\tau^3}$

$$= \underline{47 \text{ mbar}}$$

(b) Il s'agit d'une réaction monotherme et monobare (la chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur est :

$$Q_P = \Delta_r H^\circ\,\xi_B = \Delta_r H^\circ\,\frac{n_0\tau}{2} = \underline{522 \text{ kJ} > 0}$$

la réaction est donc fortement endothermique

****

2 Deuxième problème. La ruée vers l'or

A Utilisation des nanoparticules d'or en catalyse hétérogène

Influences de la température, de la pression et de la composition du mélange gazeux sur l'oxydation du monoxyde de carbone

Q1. *Écrire l'équation de la réaction qui modélise l'oxydation en phase gazeuse du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone en se ramenant à une mole de dioxygène.*

$$\boxed{2\ CO_{(g)} + O_{2(g)} = 2\ CO_{2(g)}}$$

Q2. *Calculer la valeur de la constante thermodynamique $K^\circ(T)$ de cet équilibre chimique dans le cas particulier où $T = 298$ K.*

On calcule $\Delta_r H^\circ(298\,\text{K})$ grâce à la loi de Hess et sachant que $\Delta_f H^\circ(O_{2(g)})$=0. On obtient :

$$\Delta_r H^\circ(298\,\text{K}) = 2\times\Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) - 2\times\Delta_f H^\circ(CO_{(g)}) = 2\times(-393{,}5) - 2\times(-110{,}6) = -565{,}8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On calcule $\Delta_r S^\circ(298$ K) en utilisant sa définition :

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ(298\text{ K}) &= 2\times S^\circ(CO_{2(g)}) - 2\times S^\circ(CO_{(g)}) - S^\circ(O_{2(g)})\\ &= 2\times 213{,}7 - 2\times 197{,}6 - 204{,}8 = -172{,}6 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\end{aligned}$$

L'entropie standard de la réaction est négative, ce qui est cohérent avec le fait qu'il y a moins de moles de gaz dans les produits que dans les réactifs et donc que le désordre diminue.

Remarque :

Comme $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$ ne dépendent pas de T dans l'approximation d'Ellingham, les résultats numériques sont valables à toute température.

On en déduit :

$$\Delta_r G^\circ(298\text{ K}) = \Delta_r H^\circ(298\text{ K}) - 298 \times \Delta_r S^\circ(298\text{ K}) = -\,514{,}3\text{ kJ.mol}^{-1}$$

et donc :

$$\boxed{K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(298K)}{RT}\right) = 1{,}61 \times 10^{90}}$$

La réaction est donc totale (largement !)

Q3. *L'état initial est constitué d'un mélange idéal de monoxyde de carbone et de dioxygène gazeux seulement. On définit la proportion initiale de dixoygène par le paramètre σ, égal au rapport de la quantité initiale de dioxygène sur la quantité initiale de monoxyde de carbone. On définit aussi le taux de conversion du monoxyde de carbone comme étant la quantité de monoxyde de carbone qui a réagi, rapportée à la quantité initiale de monoxyde de carbone. On le note α.*

Établir la relation qui lie le taux de conversion du monoxyde de carbone à l'équilibre α_e à la constante thermodynamique d'équilibre $K^o(T)$ à la température T, à la pression totale P du mélange gazeux, à la pression standard P^o et à la proportion initiale de dioxygène σ.

Soit n_0 la quantité initiale (en moles) de $CO_{(g)}$. D'après l'énoncé, la quantité initiale de $O_{2(g)}$ s'écrit : $n_0\sigma$.
Un bilan de matière conduit à :

$$\begin{array}{ccccc|c}
2\text{ CO} & + & O_2 & = & 2\text{ CO}_2 & n_{\text{tot,g}} \\
n_0 & & n_0\sigma & & 0 & \\
n_0 - 2\xi & & n_0\sigma - \xi & & 2\xi & (\sigma+1)n_0 - \xi
\end{array}$$

Le taux de conversion est donc donné par : $\alpha = \frac{2\xi}{n_0}$:

À l'équilibre chimique, la loi de Guldberg et Waage est vérifiée :

$$K^\circ(T) = Q_{r,\text{éq}} = \frac{a_{CO_2}^2}{a_{CO}^2 \times a_{O_2}}$$

avec :

$$a_{CO_2} = \frac{2\xi}{n_{\text{tot,g}}}\frac{P}{P^\circ}\ ;\ a_{O_2} = \frac{n_0\sigma - \xi}{n_{\text{tot,g}}}\frac{P}{P^\circ} \quad \text{et} \quad a_{CO} = \frac{n_0 - 2\xi}{n_{\text{tot,g}}}\frac{P}{P^\circ}$$

Il vient :

$$K^\circ(T) = \frac{4\xi^2\, n_{\text{tot,g}}}{(n_0 - 2\xi)^2\,(n_0\sigma - \xi)}\frac{P^\circ}{P} = \frac{4\xi^2\,(\,(\sigma+1)n_0 - \xi)}{(n_0 - 2\xi)^2\,(n_0\sigma - \xi)}\frac{P^\circ}{P}$$

En remplaçant ξ par son expression en fonction de α on aboutit à :

$$\boxed{K^\circ = \frac{P^\circ}{P}\frac{\sigma + 1 - \alpha/2)\,\alpha^2}{(\sigma - \alpha/2)(1-\alpha)^2}}$$

Q4. *Indiquer comment il convient de choisir la proportion initiale de dioxygène σ pour favoriser l'oxydation du monoxyde de carbone.*

Si on se place à T et P constants pour effectuer la réaction, alors on obtient :

$$F(\alpha) = \frac{P}{P^\circ} K^\circ(T) = \text{Cste}$$

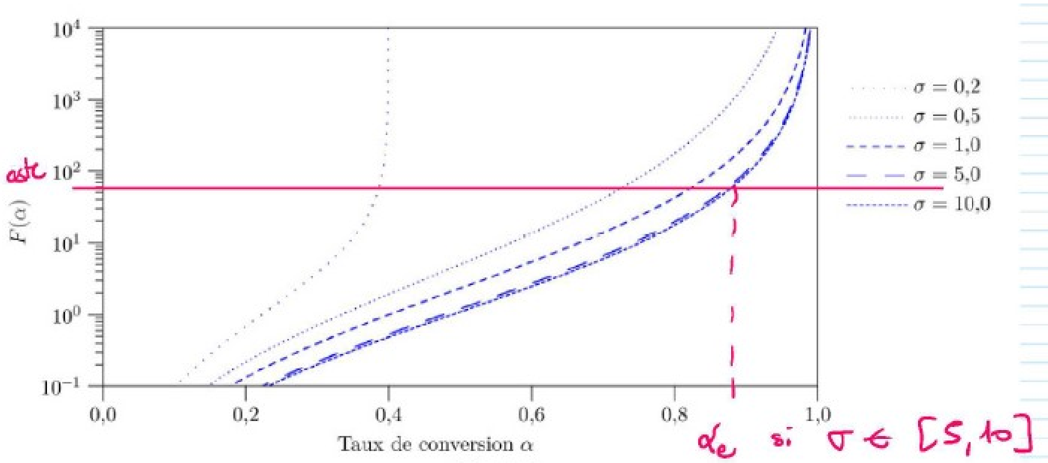

Figure 1

On constate donc que vouloir rendre le α le plus grand possible revient à prendre $\sigma \in [5, 10]$.

Modèle de Langmuir de l'adsorption

Modèle cinétique

Q6. *Établir l'expression de la vitesse globale d'apparition des sites occupés, $\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}$, en fonction de k_a, k_d, θ et p.*

Le nombre de sites occupés est $N_{\text{oc}} = N\,\theta$. En considérant les deux réactions en sens opposé on obtient :

$$\frac{\mathrm{d}N_{\text{oc}}}{\mathrm{d}t} = v_a - v_d = k_a(N - N_{\text{oc}})\,p - k_d\,N_{\text{oc}}$$

ce qui conduit à :

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = k_a(1-\theta)p - k_d\,\theta}$$

Q7. *On pose $K = k_a/k_d$. Montrer que lorsque le régime stationnaire est établi :*

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp}$$

En régime stationnaire, θ ne dépend pas du temps donc : $\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = 0$, ce qui implique :

$$k_a(1-\theta)p - k_d\,\theta = 0 \quad \text{d'où} \quad \boxed{\theta = \frac{k_a}{k_d + k_a\,p} = \frac{K}{1+K\,p}}$$

Modèle statistique

Q8. *Expliciter la probabilité $\mathscr{P}$ pour qu'une molécule de dioxyde de carbone soit adsorbée sur un site en fonction de β et ε.*

L'énoncé suggère que l'énergie d'une molécule $CO_{2(g)}$ qui n'est pas adsorbée est nulle tandis que si elle est adsorbée, cette énergie vaut $-\varepsilon$. Il s'agit d'une configuration à deux niveaux et la probabilité est donnée par la loi de Boltzmann :

$$\mathscr{P}(-\varepsilon) = C\, e^{\beta\varepsilon} \quad \text{et} \quad \mathscr{P}(0) = C\, e^{-\beta\times 0} = C$$

où C est une constante destinée à normaliser la probabilité. On a donc :

$$\mathscr{P}(-\varepsilon) + \mathscr{P}(0) = 1 \implies C = \frac{1}{1+e^{\beta\varepsilon}}$$

On obtient donc la probabilité cherchée :

$$\boxed{\mathscr{P} = \mathscr{P}(\varepsilon) = \frac{e^{\beta\varepsilon}}{1+e^{\beta\varepsilon}}}$$

Q9. *Donner l'expression de l'énergie $E(n)$ associée à une configuration microscopique où n sites, parmi les N, sont occupés. On note g_n le nombre de réalisations de cette configuration microscopique. Exprimer g_n en fonction de n et N.*

Pour n sites ocuppés sur N molécules, on a :

$$E = n \times \varepsilon + (N-n) \times 0 = n\varepsilon$$

Il y a autant de façons différentes de placer n molécules dans les sites, sur N molécules au total qu'il y a de sous-ensembles à n éléments dans un ensemble de N éléments. Ce nombre est donné par :

$$\boxed{g_n = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}}$$

Q10. *Donner l'expression de la probabilité $\mathscr{P}(n)$ que le système soit dans une configuration où n sites sont occupés, en faisant intervenir $g(n)$ et $\mathscr{P}$.*

Pour une molécule de $CO_{2(g)}$ donnée, le fait qu'elle ocuppe un site ou non est une épreuve de Bernouilli, avec une probabilité $\mathscr{P}$ d'occupation. Soit X la variable aléatoire qui compte le nombre de sites occupés et qui est donc à valeurs dans $\{0, 1, ..., N\}$. En supposant les différentes molécules sans influence les unes sur les autres (donc indépendantes), on sait que :

$$\boxed{\mathscr{P}(n) = \mathscr{P}(X=n) = \binom{N}{n}\ \mathscr{P}^n\ (1-\mathscr{P})^{N-n} = g_n\, \mathscr{P}^n\ (1-\mathscr{P})^{N-n}}$$

puisque X suit une loi binômiale $B(N, \mathscr{P})$.

Q11. *On note $\langle n\rangle$ le nombre moyen de sites occupés à l'équilibre thermodynamique. Calculer $\langle n\rangle$ en fonction de N, β et ε.*

On sait par théorème que l'espérance de X, qui est aussi $\langle n\rangle$ est donnée par :

$$\boxed{\langle n\rangle = E(X) = N \times \mathscr{P} = N\, \frac{e^{\beta\varepsilon}}{1+e^{\beta\varepsilon}}}$$

Remarque :

On aurait pu arriver directement à ce résultat en écrivant que la popupation moyenne du niveau d'énergie $-\varepsilon$ est $\langle n\rangle = N \times \mathscr{P}(-\varepsilon)$

Q12. *Établir l'expression du taux d'occupation $\theta = \langle n\rangle/N$ à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression p du monoxyde de carbone sachant qu'une étude plus approfondie permet d'établir que le facteur $\exp(\beta\varepsilon)$ est proportionnel à la pression p. Par comparaison avec le résultat établi à la question 7, proposer une expression du coefficient de proportionnalité.*

On en déduit :

$$\theta = \frac{e^{\beta\varepsilon}}{1+e^{\beta\varepsilon}} = \mathscr{P}$$

En supposant comme le suggère l'énoncé que $e^{\beta\varepsilon} = \alpha\, p$, où α est une constante, on obtient :

$$\theta = \frac{\alpha p}{1+\alpha p}$$

Par identification au résultat de la question 7, il vient :

$$\boxed{\alpha = \frac{k_a}{k_d} = K}$$

Confrontation de mesures expérimentales au modèle de Langmuir

Q12. *On choisit de modéliser les données expérimentales données dans la figure 2 à l'aide du modèle de Langmuir. Estimer une valeur approchée du rapport K des constantes de vitesse compatible avec les mesures dans la limite des faibles pressions. Expliquer de façon argumentée (en s'appuyant par exemple sur une représentation graphique) si cette valeur permet d'accorder le modèle de Langmuir avec les mesures réalisées aux plus hautes pressions.*

Modèle limite basse pression : $\theta_{BP} \approx Kp$

En cherchant la pente de cette droite graphiquement, on trouve :

$$\theta_{BP} = \frac{p}{200} \quad\Longrightarrow\quad \boxed{K = 5\times 10^{-3}\mathrm{Pa}^{-1}}$$

Cette valeur de K conduit-t-elle à un modèle cohérent aux plus hautes pressions ? Par exemple, si on prend $p = 1336$ Pa, le modèle $\theta = Kp/(1+Kp)$ conduit à $\theta = 0{,}87$ en dehors des barres d'incertitude-type.

La validité du modèle est donc remise en cause aux plus hautes pressions.

B Thermodynamique des nanoparticules d'or

Équation de la diffusion thermique en géométrie sphérique

Q13. *Montrer, à l'aide d'un argument simple, que la température T en un point du milieu ne dépend spatialement que de r, distance séparant le centre de la nanosphère du point considéré.*

La situation est invariante par toute rotation autour de l'origine O, centre de la nanosphère. En un point M de coordonnées sphériques (r,θ,φ) on en déduit que $T(M,t)$ ne dépend pas des angles θ ou φ. On a donc :

$$\boxed{T(M,t) = T(r,t)}$$

Q14. *Effectuer un bilan énergétique entre t et $t + \mathrm{d}t$ pour un système bien choisi et établir l'équation aux dérivées partielles vérifiée par la température $T(r, t)$ dans le milieu :*

$$C_g \frac{\partial T}{\partial t}(r,t) = \frac{\kappa}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r}\right)(r,t) \tag{II.1}$$

On applique le premier principe restreint à la coquille sphérique élémentaire située entre r et $r + \mathrm{d}r$.

$$\mathrm{d}(\delta U) = \delta^2 W + \delta^2 Q = \delta^2 Q$$

puisqu'il n'y a aucun travail (transformation isochore). De plus, le volume de la coquille étant $\mathrm{d}V = 4\pi r^2\,\mathrm{d}r$, on a :

$$\mathrm{d}(\delta U) = \delta U(t+\mathrm{d}t) - \delta U(t) = C_g \times 4\pi r^2\,\mathrm{d}r \times \{\,T(r, t+\mathrm{d}t) - T(r,t)\} = 4\pi r^2\,\mathrm{d}r\, C_g \frac{\partial T}{\partial t}\,\mathrm{d}t$$

D'autre part, soit $\Phi(r, t)$ le flux thermique **sortant** de la sphère de rayon r. Il vient :

$$\delta^2 Q = \Phi(r,t)\,\mathrm{d}t - \Phi(r+\mathrm{d}r, t)\,\mathrm{d}t = -\frac{\partial \Phi}{\partial r}\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}t$$

Or, d'après la loi de Fourier :

$$\overrightarrow{j_Q} = -\,\kappa\,\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,T = -\kappa\frac{\partial T}{\partial r}\,\overrightarrow{e_r} = j_Q(r,t)\,\overrightarrow{e_r} \quad \text{avec} \quad j_Q(r,t) = -\kappa\frac{\partial T}{\partial r}$$

Comme $\overrightarrow{j_Q}$ est à symétrie sphérique, on obtient $\Phi(r, t) = 4\pi r^2\, j_Q(r, t)$ et donc :

$$4\pi r^2\,\mathrm{d}r\, C_g \frac{\partial T}{\partial t}\,\mathrm{d}t = -\,4\pi\,\frac{\partial (r^2 j_Q)}{\partial r}\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}t$$

ce qui conduit bien à :

$$\boxed{C_g \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial T}{\partial r}\right)}$$

Température dans le milieu en régime stationnaire

On se place en régime stationnaire. La température de la nanosphère est T_s et celle du gel vaut T_0 en des points très éloignés de la nanosphère.

Q15. *Établir l'expression de la température $T(r)$ dans le gel en fonction de a, r, T_0 et T_s.*

En régime stationnaire, l'équation de diffusion devient :

$$\frac{\partial^2 (rT)}{\partial r^2}(r) = 0 \iff rT(r) = Ar + B$$

où A et B sont deux constantes, ce qui conduit à :

$$T(r) = A + \frac{B}{r}$$

Les conditions aux limites sont : $T(a) = T_s$ et $\lim\limits_{r\to+\infty} = T_0$, ce qui donne $a = T_0$ et $B = a\,(T_s - T_0)$, d'où :

$$\boxed{T(r) = (T_s - T_0)\,\frac{a}{r} + T_0 \quad r \geqslant a}$$

Q16. *En déduire l'expression de la puissance fournie par la nanosphère au gel, $P_{\text{sph}\to\text{gel}}$, en fonction de a, κ et $\delta T_s = T_s - T_0$ sous la forme :*

$$P_{\text{sph}\to gel} = 4\pi a\kappa\,\delta T_s$$

Il s'agit bien sûr de la puissance thermique, qui est égale au flux thermique Φ_Q à travers la sphère de rayon a, orientée selon $\overrightarrow{e_r}$, c'est à dire vers l'intérieur du gel. Il vient :

$$P_{\text{sph}\to\text{gel}} = \Phi_Q = j_Q(a) \times 4\pi a^2 = -\kappa\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)(a) \times 4\pi a^2 = +\kappa(T_s - T_0) \times \frac{1}{a} \times 4\pi a^2$$

Finalement :

$$\boxed{P_{\text{sph}\to\text{gel}} = 4\pi a\kappa\,\delta T_s}$$

Température de surface de la nanosphère

Q17. *En effectuant un bilan énergétique pour la nanosphère entre t et $t+\text{d}t$, établir l'équation différentielle vérifiée par $\delta T_s(t)$ et la mettre sous la forme :*

$$\tau\,\frac{\text{d}\,(\delta T_s)}{\text{d}t} + \delta T_s(t) = \frac{P_{\text{abs}}(t)}{4\pi\kappa a}$$

où τ est une constante dont on donnera l'expression en fonction des données du problème et dont on vérifiera qu'elle est bien homogène à un temps.

On applique le premier principe à la nanosphère de capacité thermique volumique C_{Au}, entre t et $t+\text{d}t$. Soit U son énergie interne :

$$\text{d}U = -\,P_{\text{sph}\to\text{gel}}\,\text{d}t + P_{\text{abs}}(t)\,\text{d}t$$

avec $\text{d}U = C_{\text{Au}} \times \frac{4\pi}{3}\pi a^3 \times \text{d}T_s$. On aboutit alors à :

$$C_{\text{Au}} \times \frac{4\pi}{3}\pi a^3 \times \frac{\text{d}T_s}{\text{d}t} = -4\pi a\kappa\,\delta T_s(t) + P_{\text{abs}}(t)$$

et donc :

$$\boxed{\frac{C_{\text{Au}}a^2}{3\kappa} \times \frac{\text{d}\delta T_s}{\text{d}t} + \delta T_s(t) + \frac{P_{\text{abs}}(t)}{4\pi a\kappa}}$$

d'où :

$$\boxed{\tau = \frac{C_{\text{Au}}a^2}{3\kappa}}$$

Il est évident que τ est homogène à un temps puisque $\tau\frac{\text{d}\delta T_s}{\text{d}t}$ doit être homogène à une température d'après l'équation différentielle.

On donne $P_0 = 0{,}375\ \mu\text{W}$ et $\frac{\Omega}{2\pi} = 700\text{kHz}$.

Q18. *La température de la nanosphère est initialement T_0. Justifier que la température $T_s(t)$ se met sous la forme approchée :*

$$T_s(t) \approx T_0 + \frac{P_0}{4\pi\kappa a}(1 + \cos(\Omega t))$$

La solution de l'équation différentielle précédente est la somme de la solution générale de l'équation homogène $\lambda\exp(-t/\tau)$ et d'une solution particulière qui est elle-même la somme des solutions particulière correspondant séparement aux seconds membres P_0 et $P_0\cos(\Omega t)$ (en raison de la linéarité de l'équation différentielle).

- Pour un second membre égal à P_0 :

  $\delta T_{s,p1} = \frac{P_0}{4\pi\kappa a}$
- Pour un second membre égal à $P_0 \cos(\Omega t)$

  On passe dans le domaine complexe en cherchant une solution de la forme :

$$\delta T_{s,p2} = \text{Re}\left(\underline{C}\, e^{i\Omega t}\right)$$

où $\underline{C}$ est une constante complexe. On a :

$$(i\tau\Omega + 1)\,\underline{C}\, e^{i\Omega t} = \frac{P_0}{4\pi\kappa a} e^{i\Omega t} \implies \underline{C} = \frac{P_0}{4\pi\kappa a}\,\frac{1}{1 + i\Omega\tau}$$

Application numérique : $\tau = 2{,}5\times10^{6} \times 10^{-16}/3/0{,}6 = 1{,}4\times10^{-10}$ s donc $\Omega\tau \approx 6 \times 10^{-4}$. On a donc :

$$\underline{C} \approx \frac{P_0}{4\pi\kappa a} \quad \text{d'où} \quad \delta T_{s,p2} = \frac{P_0}{4\pi\kappa a}\cos(\Omega t)$$

Finalement, la solution particulière est égale à :

$$\delta T_{sp} = \delta T_{s,p1} + \delta T_{s,p2} \approx \frac{P_0}{4\pi\kappa a}\,(1 + \cos(\Omega t))$$

et

$$\delta T_s = \lambda\, e^{-t/\tau} + \frac{P_0}{4\pi\kappa a}\,(1 + \cos(\Omega t)) \approx \frac{P_0}{4\pi\kappa a}\,(1 + \cos(\Omega t)$$

dès que $t \geqslant 5\tau \approx 10^{-9}$ s.

Q19. *Donner l'expression de l'élévation moyenne $\overline{\delta T_s}$ de la température de la surface de la sphère et calculer sa valeur.*

En moyenne temporelle :

$$\boxed{\overline{\delta T_s} = \frac{P_0}{4\pi\kappa a}}$$

A.N. : $\overline{\delta T_s} \approx 5$°C

Température du gel autour de la sphère

Q20. *Interpréter physiquement la constante r_{th} .*

C'est la distance caractéristique d'atténuation de l'écart de température dans le gel (par rapport à la température T_0).

Q21. *Établir l'expression de la constante α en fonction de P_0 et κ.*

On remarque pour pour $r = a^+$:

$$T(a^+, t) = T_0 + \frac{\alpha}{a}\,(1 + \cos(\Omega t)) = T_s(t)$$

Par identification, on obtient :

$$\boxed{\alpha = \frac{P_0}{4\pi\kappa a}}$$

Q22. *En considérant que $a \ll r_{th}$, déterminer l'expression de l'élévation moyenne $\overline{\delta T} = \langle T(r,t) - T_0 \rangle$ de la température du milieu contenu dans une sphère de rayon r_{th} autour de la nanoparticule, la moyenne étant effectuée sur le temps puis sur le volume de la sphère de rayon r_{th}. L'exprimer en fonction de a, r_{th} et de $\overline{\delta T_s}$ (voir question 19). Évaluer numériquement $\overline{\delta T}$.*

On a :

$$\delta T = \frac{\alpha}{r}\left(1 + \exp\left(-\frac{r-a}{r_{\text{th}}}\right)\cos\left(\Omega t - \frac{r-a}{r_{\text{th}}}\right)\right)$$

Une moyenne temporelle conduit à :

$$\langle \delta T \rangle = \frac{\alpha}{r}$$

La moyenne sur le volume de la sphère de rayon r_{th} s'écrit :

$$\overline{\delta T} = \frac{3}{4\pi r_{\text{th}}^3}\iiint \frac{\alpha}{r}\, r^2 \mathrm{d}r \sin\theta\, \mathrm{d}\theta\, \mathrm{d}\varphi = \frac{3\alpha}{4\pi r_{\text{th}}^3}\int_0^{r_{\text{th}}} r\,\mathrm{d}r \times 4\pi = \frac{3\alpha}{r_{\text{th}}^3}\frac{r_{\text{th}}^2}{2}$$

On en déduit que :

$$\overline{\delta T} = \frac{3\alpha}{2\,r_{\text{th}}} = \frac{3P_0}{8\pi\kappa a r_{\text{th}}}$$

d'où :

$$\boxed{\overline{\delta T} = \frac{3a}{2r_{\text{th}}}\,\overline{\delta T_s}}$$

A.N. : $r_{\text{th}} = 0{,}25\ \mu$m donc $\overline{\delta T} = 0{,}29$°C.

****

3 Troisième problème. Formation d'une croûte de lave solide

Q1. *Quelle est l'équation vérifiée par $\theta(y,t)$?*

Comme $T(y,t) = T_0 + (T_f - T_0)\,\theta(y,t)$, on en déduit que :

$$\boxed{\frac{\partial \theta}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2}}$$

On introduit une variable de similarité sans dimension $\eta = \dfrac{y}{2\sqrt{Dt}}$ et on suppose que θ n'est une fonction que de cette seule variable η.

Q2. *Montrer que :*

$$\frac{\mathrm{d}^2\theta(\eta)}{\mathrm{d}\eta^2} + 2\eta\frac{\mathrm{d}\theta(\eta)}{\mathrm{d}\eta} = 0$$

En utilisant la fonction $\varphi(\eta) = \dfrac{\mathrm{d}\theta(\eta)}{\mathrm{d}\eta}$, montrer que :

$$\theta(\eta) = A\int_0^{\eta} e^{-z^2}\,\mathrm{d}z$$

En utilisant la règle de dérivation d'une application composée on obtient successivement :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\eta} \times \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\eta} \times \left(-\frac{y}{4\sqrt{D}}\right) t^{-3/2}$$

et

$$\frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\eta} \times \frac{\partial \eta}{\partial y} = \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\eta} \times \frac{1}{2\sqrt{Dt}}$$

puis

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} = \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\eta}\right) = \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \times \frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}\eta^2} \times \frac{\partial \eta}{\partial y} = \frac{1}{4Dt}\frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}\eta^2}$$

En substituant dans l'équation de diffusion thermique on obtient :

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\eta} \times \left(-\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right) \times \frac{1}{2t} = \frac{1}{4t}\frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}\eta^2}$$

ce qui conduit au résultat demandé :

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}^2\theta(\eta)}{\mathrm{d}\eta^2} + 2\eta\frac{\mathrm{d}\theta(\eta)}{\mathrm{d}\eta} = 0}$$

On remarque que la fonction $\varphi(\eta)$ vérifie l'équation différentielle :

$$\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}\eta} + 2\eta\,\varphi = 0 \quad \text{qui a pour solution} \quad \varphi(\eta) = A\,e^{-\eta^2}$$

où A est une constante.

De plus, la condition aux limites $T(y=0,t) = T_0$ implique que $\theta(\eta = 0) = 0$. Une seconde intégration conduit donc à :

$$\boxed{\theta(\eta) = A\int_0^{\eta} e^{-z^2}\,\mathrm{d}z}$$

La fonction erf : $x \longmapsto \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-z^2}\,\mathrm{d}z$ est appelée fonction d'erreur de GAUSS.

La profondeur de l'interface de solidification $y_s(t)$ doit s'adapter à la longueur caractéristique de la diffusion thermique. Nous supposerons que celle-ci varie proportionnellement à la racine carrée du temps, de telle sorte que : $\eta_s = \frac{y_s(t)}{2\sqrt{Dt}} = Cste = \lambda$. Cette constante est inconnue et reste à déterminer.

Q3. *Montrer que :*

$$\theta(\eta) = \frac{\mathrm{erf}(\eta)}{\mathrm{erf}(\lambda)}.$$

Il faut déterminer la constante A. La seconde condition aux limites montre que $\theta(\eta_s) = 1$ avec $\eta_s = \lambda = \text{Cste}$ selon l'énoncé. On obtient donc :

$$\theta(\eta_s) = 1 = A\int_0^{\lambda} e^{-z^2}\,\mathrm{d}z$$

Il vient :

$$\boxed{\theta(\eta) = \frac{\displaystyle\int_0^{\eta} e^{-z^2}\, dz}{\displaystyle\int_0^{\lambda} e^{-z^2}\, dz} = \frac{\operatorname{erf}(\eta)}{\operatorname{erf}(\lambda)}}$$

Afin d'obtenir l'expression puis la valeur de la constante λ, nous allons étudier la solidification d'une tranche de lave d'épaisseur $\mathrm{d}y_s$ entre les instants t et $t + \mathrm{d}t$. On suppose qu'au sein de la lave liquide, la pression est constante.

Q4. *Quelle est l'énergie thermique δQ libérée par la solidification à la température T_f d'une tranche $\mathrm{d}y_s$ de lave de surface S en fonction de la masse volumique ρ de la lave en fusion et l'enthalpie de fusion massique : $\Delta h_{sol\to liq}$?*

Si δm est la masse de lave solidifiée entre t et $t + \mathrm{d}t$ à pression constante, on a :

$$\boxed{\delta Q = -\,\delta m\, \Delta h_{\text{sol}\to\text{liq}} = -\,\rho\, S \mathrm{d}y_s\, \Delta h_{\text{sol}\to\text{liq}}}$$

Q5. *Toute l'énergie thermique libérée par la solidification doit être évacuée par diffusion dans la lave solide car la lave en fusion reste à la température T_f. Montrer que :*

$$\rho\, \Delta h_{\text{sol}\to\text{liq}}\,(T_f)\, \frac{\mathrm{d}y_s(t)}{\mathrm{d}t} = \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_{y=y_s}$$

En désignant par $\Phi(y_s(t), t)$ le flux thermique à travers la surface S en y_s, la surface étant orientée dans le sens $+\overrightarrow{e_z}$, on a d'autre part :

$$\delta Q = \Phi(y_s(t), t)\, \mathrm{d}t = j_Q(y_s, t) S\, \mathrm{d}t = -\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)(y = y_s)\, S \mathrm{d}t$$

puisque selon la loi de Fourier on a :

$$\overrightarrow{j_Q} = -\,\kappa\, \overrightarrow{\text{grad}}\, T = -\kappa\, \frac{\partial T}{\partial y}\, \overrightarrow{e_y} \quad \text{d'où} \quad j_Q(y, t) = -\kappa\, \frac{\partial T}{\partial y}(y, t)$$

En identifiant les deux expressions de δQ on en déduit la relation demandée :

$$\boxed{\rho\, \Delta h_{\text{sol}\to\text{liq}}\,(T_f)\, \frac{\mathrm{d}y_s(t)}{\mathrm{d}t} = \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)(y = y_s, t)}$$

Q6. *En déduire que :*

$$\frac{\exp\left(-\lambda^2\right)}{\lambda \operatorname{erf}(\lambda)} = \frac{\sqrt{\pi}}{c\,(T_f - T_0)} \Delta h_{\text{sol}\to\text{liq}}\,(T_f)$$

On sait d'après les questions précédentes que :

$$\frac{\partial T}{\partial y}(y, t) = (T_f - T_0)\, \frac{\partial \theta}{\partial y}(y, t) = (T_f - T_0)\, \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\eta}(\eta) \times \frac{1}{2\sqrt{Dt}}$$

donc :

$$\frac{\partial T}{\partial y}(y = y_s, t) = (T_f - T_0)\, \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\eta}(\eta_s) \times \frac{1}{2\sqrt{Dt}} = (T_f - T_0)\, \frac{e^{-\lambda^2}}{\frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(\lambda)} \times \frac{1}{2\sqrt{Dt}}$$

D'autre part, comme $y_s(t) = 2\lambda\sqrt{Dt}$, on en déduit que :

$$\frac{\mathrm{d}y_s}{\mathrm{d}t} = 2\lambda\sqrt{D} \times \frac{1}{2\sqrt{t}} = \lambda\sqrt{\frac{D}{t}}$$

En substituant dans le résultat de la question 5, on obtient :

$$\rho\,\Delta h_{\text{sol}\to\text{liq}}\,(T_f)\;\lambda\sqrt{\frac{D}{t}} = \kappa\,(T_f - T_0)\,\frac{e^{-\lambda^2}}{\sqrt{\pi}\,\mathrm{erf}(\lambda)} \times \frac{1}{\sqrt{Dt}}$$

d'où :

$$\boxed{\frac{e^{-\lambda^2}}{\lambda\,\mathrm{erf}(\lambda)} = \frac{\sqrt{\pi}}{(T_f - T_0)}\,\Delta h_{\text{sol}\to\text{liq}}\,(T_f) \times \frac{\rho D}{\kappa} = \frac{\sqrt{\pi}}{c\,(T_f - T_0)}\,\Delta h_{\text{sol}\to\text{liq}}\,(T_f)}$$

en utilisant la relation $D = \frac{\kappa}{\rho c}$.

Q7. *Quel algorithme informatique peut on utiliser pour obtenir la constante λ numériquement ? Expliquer en quelques mots son fonctionnement.*

$$X = \frac{\sqrt{\pi}}{c\,(T_f - T_0)}\Delta h_{\text{sol}\to\text{liq}}\,(T_f)$$

est une constante numérique. Il s'agit de trouver à quel moment la fonction $F : \lambda \longmapsto \frac{e^{\lambda^2}}{\lambda\,\mathrm{erf}(\lambda)}$ atteint cette constante. On peut procéder par dichotomie. Le principe est le suivant :

(a) on considère deux points de départ λ_i et λ_f tels que $F(\lambda_i) > X$ et $F(\lambda_f) < X$.

(b) On évalue $F\left(\frac{\lambda_i+\lambda_f}{2}\right)$

- si la valeur obtenue est plus petite que X, alors la solution est entre λ_i et $\frac{\lambda_i+\lambda_f}{2}$. On remplace λ_f par $\frac{\lambda_i+\lambda_f}{2}$.
- si la valeur obtenue est plus grande que X, alors la solution est entre $\frac{\lambda_i+\lambda_f}{2}$ et λ_f. On remplace λ_i par $\frac{\lambda_i+\lambda_f}{2}$.

(c) On renouvelle l'opération jusqu'à ce que l'intervalle $\lambda_f - \lambda_i$ soit assez petit.

On peut aussi utiliser la méthode des tangentes de Newton qui converge plus rapidement.

Q8. *À l'aide de la figure, estimer la valeur numérique de λ. En déduire l'épaisseur de la croûte de lave six mois après l'éruption. Comparer votre résultat à ceux de la figure* **??**.

On a :

$$\frac{\sqrt{\pi}}{c\,(T_f - T_0)}\Delta h_{\text{sol}\to\text{liq}}\,(T_f) = 0{,}708$$

L'antécédant de 0,708 par $\lambda \mapsto \frac{e^{-\lambda^2}}{\lambda\,\mathrm{erf}(\lambda)}$ est environ égal à $\lambda = 0{,}8$ d'après la représentation graphique. Pour estimer l'épaisseur de la croûte, on calcule :

$$y_s = 2\lambda\sqrt{Dt} = 2 \times 0{,}8 \times \sqrt{7 \cdot 10^{-7} \times 180 \times 24 \times 3600} \approx 5{,}3\ \text{m}$$

Graphiquement, on lit un résultat du même ordre (qui concorde surtout avec Makaopuhi).