

DS n°3bis (Centrale - Mines)
Samedi 22 novembre 2025 - Durée 4h

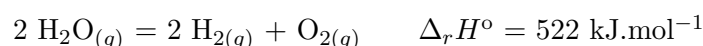
Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté et à la précision de la rédaction. Tout commentaire pertinent sera valorisé.

Tous les résultats devront être mis en évidence. Une application numérique qui ne respecte pas le nombre de chiffres significatifs des données de l'énoncé ou qui est sans unité ne donnera pas lieu à une attribution de points.

1 Premier problème. Thermochimie. Décomposition de l'eau

Dans tout le problème, la constante des gaz parfaits vaudra : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. On se place dans l'approximation d'Ellingham.

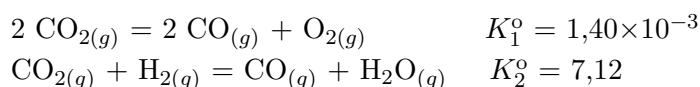
On étudie la dissociation de l'eau à $T_1 = 2500 \text{ K}$, selon l'équation - bilan :



dont l'enthalpie standard sera supposée indépendante de la température.

À cet effet on introduit initialement $n_0 = 2,0 \text{ mol}$ d'eau pure dans un récipient de volume constant V , maintenu à la température T_1 . À l'équilibre chimique, on mesure une pression totale P et une pression partielle en vapeur d'eau $P(\text{H}_2\text{O})$. On notera ξ_f l'avancement à l'équilibre chimique.

- 1) Déterminer ξ_f en fonction de P , $P(\text{H}_2\text{O})$ et de n_0 .
- 2) On note $K^\circ(T_1)$ la constante d'équilibre de cette réaction pour la température T_1 . Écrire la loi d'action des masses en fonction des pressions partielles $P(\text{H}_2\text{O})$, $P(\text{H}_2)$ et $P(\text{O}_2)$. En déduire la relation entre $K^\circ(T_1)$, P , $P(\text{H}_2\text{O})$ et P° (pression de référence).
- 3) Application numérique : on mesure $P = 0,536 \text{ bar}$ et $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,500 \text{ bar}$. Calculer $K^\circ(T_1)$ et ξ_f .
- 4) Quelle est la valeur du volume V du récipient ?
- 5) À la même température $T_1 = 2500 \text{ K}$, on connaît les constantes d'équilibre des deux réactions suivantes :



Montrer que ces données permettent de calculer $K^\circ(T_1)$ Conclure.

- 6) Le tableau ci-dessous donne les entropies molaires standard à 298 K .

Espèce	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$
$S_m^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$		281	204

Montrer que les questions précédentes permettent d'en déduire l'entropie molaire standard de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$. En donner la valeur numérique.

- 7) Partant des mêmes quantités de matière initiales (introduction de $n_0 = 2,0$ mol de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ pur), on opère maintenant à pression totale constante P_1 et toujours à la température T_1 (cependant, on n'impose plus $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,500$ bar, de sorte que le volume V n'est plus nécessairement celui donné dans la question 4). On définit le taux de transformation d'un réactif comme le quotient :

$$\tau_i = \frac{n_i(0) - n_i(t)}{n_i(0)}$$

Dans la suite, on note τ le taux de transformation de H_2O

- À quelle pression P_1 doit-on se placer pour obtenir $\tau = 10\%$ à l'équilibre chimique ?
- Quelle est alors la chaleur Q qui a été échangée entre le milieu réactionnel et le milieu extérieur au cours de cette transformation ?

2 Deuxième problème. La ruée vers l'or

Introduction

Les nanoparticules sont des objets dont les trois dimensions sont inférieures à 100 nm . Ces nano-objets se situent donc au confluent des échelles macroscopique (matériaux massifs) et moléculaire (ou atomistique). D'un point de vue fondamental, l'étude des nanoparticules apparaît essentielle afin d'élargir notre compréhension de la matière. Toutefois, l'intérêt de la communauté scientifique pour les nanoparticules ne s'arrête pas là.

En effet, ces nanomatériaux présentent des propriétés particulières et originales attribuables à des effets de taille. Ainsi, certaines nanoparticules semi-conductrices (quantum dots) présentent un élargissement de l'écart entre les bandes de valence et de conduction lorsque leur taille décroît, leur conférant des propriétés optiques originales. Les nanoparticules de métaux nobles (Au, Ag, Pt) montrent une forte bande d'extinction dans le domaine visible (bande plasmon).

En outre, ces objets nanométriques sont assimilables à des briques de base vers la construction de dispositifs fonctionnels de tailles micrométriques. On note leur utilisation dans des domaines aussi divers que la santé (crèmes solaires, cosmétiques...), la biologie, le photovoltaïque, le stockage de l'information, l'imagerie, l'électronique ou encore la catalyse.

Les nanoparticules d'or

Les suspensions de nanoparticules d'or ("or colloïdal") sont connues depuis l'Antiquité pour leur couleur rouge intense. Elles ont été notamment utilisées pour la coloration d'objets en verre. La coloration rouge rubis des vitraux de la cathédrale de Chartres est due à la présence de nanoparticules d'or. L'étude scientifique de ces nanoparticules a débuté avec les travaux de Michaël Faraday au milieu du XIX^e siècle et elles sont à l'heure actuelle l'objet d'un intérêt scientifique intense et présentent plusieurs applications prometteuses. Parmi ces applications, on peut citer la dépollution, notamment la catalyse par les nanoparticules d'or de la transformation du monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO₂ ainsi que des applications en biologie

(agents de contraste pour localiser des cellules cancéreuses et thérapie par hyperthermie). Les propriétés optiques des nanoparticules d'or dépendent fortement de leur taille, de leur forme, de leur état d'agrégation et de leur environnement local.

Ce sujet propose l'étude de quelques propriétés physico-chimiques des nanoparticules d'or. La première partie illustre le rôle que peuvent jouer les nanoparticules d'or dans le domaine de la catalyse pour la dépollution des gaz. Dans la seconde partie, on propose une étude de l'imagerie des nanoparticules d'or en lien avec leurs propriétés thermiques.

Un ensemble de valeurs numériques et un formulaire sont disponibles en fin d'énoncé et doivent impérativement être lus avant de commencer à traiter le sujet.

Certaines questions, peu ou pas guidées, demandent une prise d'initiative de la part du candidat. Elles sont signalées par une barre dans la marge gauche. Il est alors demandé d'explicitement la démarche de résolution, les hypothèses effectuées et d'illustrer le raisonnement, le cas échéant, par des schémas. Le barème valorise la prise d'initiative et tient compte du temps nécessaire à la résolution de ces questions. Les résultats établis dans ces questions ne sont toutefois pas indispensables pour le traitement des autres questions du problème.

De façon plus générale, le candidat est amené à expliciter toutes les hypothèses et initiatives qu'il est amené à prendre, y compris en dehors de ces questions.

A Utilisation des nanoparticules d'or en catalyse hétérogène

La combustion du carburant dans un moteur thermique automobile conduit à la formation de monoxyde de carbone, gaz toxique inodore et incolore. Le pot catalytique vise à réduire la nocivité des gaz d'échappement. Le monoxyde de carbone y est oxydé en dioxyde de carbone au contact d'éléments catalyseurs qui contiennent des métaux nobles comme le platine, le palladium ou le rhodium.

Jusqu'à la fin des années 1980, l'or était considéré comme un métal inactif en catalyse, contrairement aux autres métaux nobles précédemment cités. C'est en 1987 qu'une équipe de recherche japonaise a mis en évidence non seulement les propriétés de catalyse remarquables de nanoparticules d'or de taille inférieure à 5 nm dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone, mais aussi que l'or était le seul métal capable de catalyser cette réaction à température ambiante, voire à plus basse température.

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

On étudie l'équilibre chimique résultant de l'oxydation du monoxyde de carbone par le dioxygène. Toutes les espèces chimiques considérées sont en phase gazeuse à la température T et à la pression totale P fixées et sont assimilées à des gaz parfaits.

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

Le graphe de la figure 1 représente les variations de la fonction $F : \alpha \mapsto \frac{\alpha^2(1+\sigma-\alpha/2)}{(1-\alpha)^2(\sigma-\alpha/2)}$ en fonction de α pour différentes valeurs de σ , dans une échelle semilogarithmique.

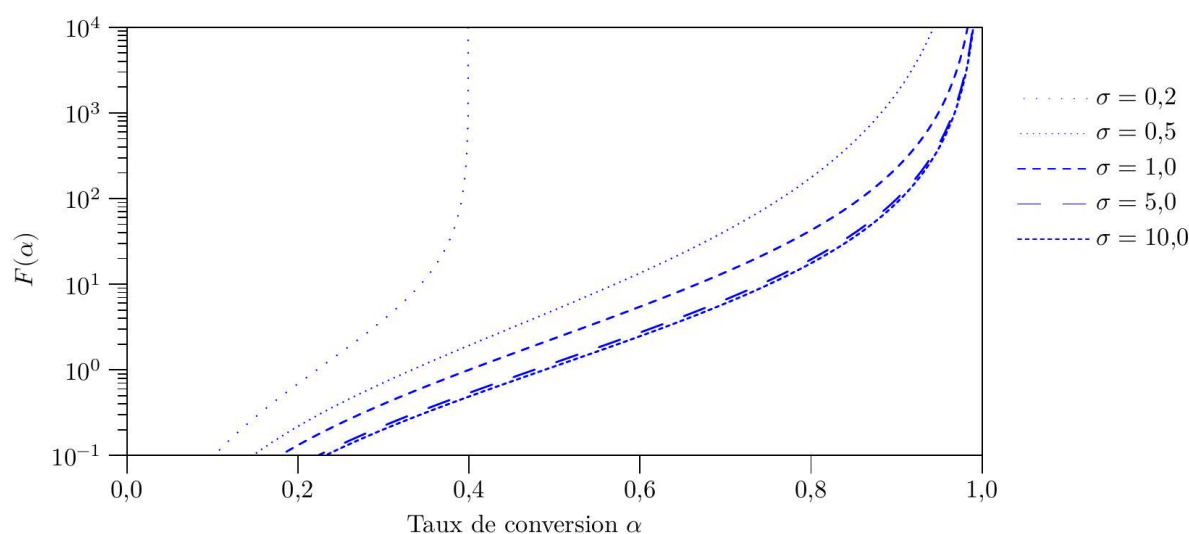


FIGURE 1 –

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

Modèle de Langmuir de l'adsorption

La catalyse de l'oxydation du monoxyde de carbone par des nanoparticules d'or fait intervenir une étape d'adsorption (plus précisément de chimisorption) au cours de laquelle les molécules de monoxyde de carbone viennent se lier, par liaison chimique, à certains sites d'adsorption sur la surface d'une nanoparticule. Un site d'adsorption lié à une molécule de monoxyde de carbone est qualifié d'occupé, par opposition à un site vacant.

On propose de déterminer à l'aide d'un modèle de cinétique chimique dans un premier temps, puis grâce à des arguments de thermodynamique statistique dans un second temps, la fraction des sites d'adsorption occupés à l'équilibre thermodynamique à la température T en fonction de la pression p en monoxyde de carbone.

Cette fraction, également appelée taux d'occupation, est notée θ . Elle est égale au nombre de sites occupés divisé par le nombre total de sites, noté N .

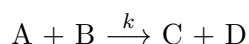
Modèle cinétique

L'adsorption d'une molécule de monoxyde de carbone sur une surface est modélisée par le processus :



où un site d'adsorption vacant est noté S_{vacant} et un site occupé par une molécule de monoxyde de carbone adsorbée est noté $\text{CO} - \text{S}$. Ce processus est donc la superposition de deux réactions totales en sens inverse l'une de l'autre.

Pour une réaction hétérogène totale de constante de vitesse k , de la forme :



on définit la vitesse extensive par :

$$v = -\frac{dN_A}{dt} = -\frac{dN_B}{dt} = \frac{dN_C}{dt} = \frac{dN_D}{dt}$$

où N_A , N_B , N_C et N_D sont les nombres de molécules à l'instant t .

La constante de vitesse de la réaction d'adsorption est notée k_a alors que la constante de vitesse du processus réciproque, appelé désorption, est notée k_d . On suppose que la vitesse extensive de la réaction d'adsorption est d'ordre 1 par rapport à la pression partielle en monoxyde de carbone, notée p , et d'ordre 1 par rapport au taux de sites vacants.

De même, on suppose que la vitesse extensive de la réaction de désorption est d'ordre 1 par rapport au taux de sites occupés.

Q6. Établir l'expression de la vitesse globale d'apparition des sites occupés, $\frac{d\theta}{dt}$, en fonction de k_a , k_d , θ et p .

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

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

L'expression obtenue a été établie pour la première fois par Irving Langmuir, physicien et chimiste américain, récipiendaire du prix Nobel de chimie en 1932 pour ses travaux en physico-chimie des surfaces.

Modèle statistique

On propose de retrouver l'expression du taux d'occupation, établi à la question 7 précédente, à l'aide d'arguments de thermodynamique statistique. Pour cela, on considère l'ensemble des N sites d'adsorption et des molécules de monoxyde de carbone, à la pression p et à la température T , supposées maintenues constantes.

L'énergie d'un site vacant est choisie arbitrairement nulle, alors que l'énergie d'un site occupé est notée $-\varepsilon$ avec $\varepsilon > 0$. La probabilité d'occupation d'un site est donnée par le facteur de Boltzmann. Une configuration microscopique du système étudié est définie par le nombre n de sites occupés, avec $(0 \leq n \leq N)$.

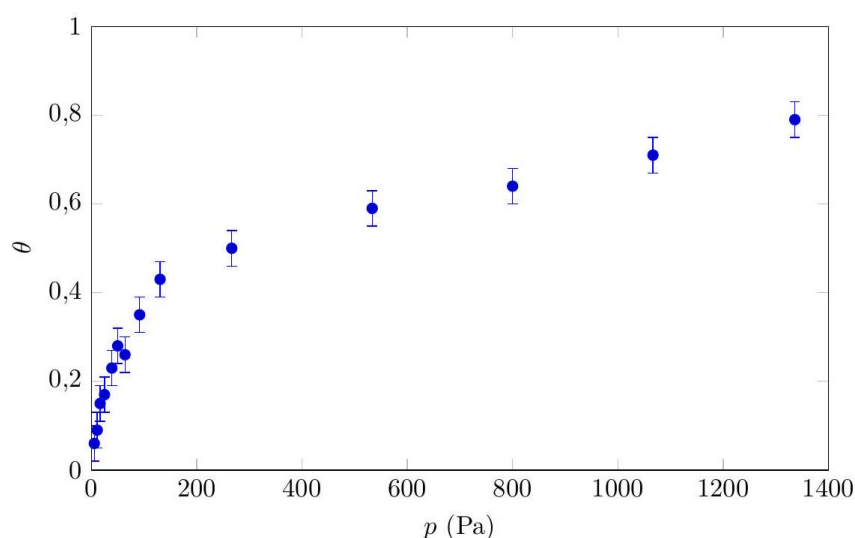
On pose $\beta = 1/(k_B T)$ où k_B est la constante de Boltzmann.

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

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

Confrontation de mesures expérimentales au modèle de Langmuir

La figure 2 représente des mesures d'adsorption du monoxyde de carbone sur des nanoparticules d'or : le taux d'occupation θ est représenté en fonction de la pression p en monoxyde de carbone à température ambiante fixée. On cherche à modéliser ces données par le modèle de Langmuir qui fournit l'expression de θ en fonction de p obtenue aux questions 7 et 11.



p (Pa)	θ	p (Pa)	θ
5,6	0,06	91,7	0,35
11,1	0,09	130,5	0,43
16,7	0,15	266,6	0,50
25,0	0,17	533,3	0,59
38,9	0,23	799,9	0,64
50,0	0,28	1066,6	0,71
63,9	0,26	1336,0	0,79

FIGURE 2 – Taux d'occupation θ de la surface du catalyseur (nanoparticule d'or) en fonction de la pression p en monoxyde de carbone, à température ambiante

- 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.

B Thermodynamique des nanoparticules d'or

Les nanoparticules sont trop petites pour être visualisées avec un microscope. Des techniques d'imagerie indirecte sont donc développées pour les détecter.

Une équipe de l'université Bordeaux a mis au point il y a une quinzaine d'années une technique de microscopie photothermique qui permet de détecter et de localiser, dans un échantillon, des particules d'or dont le rayon n'excède pas quelques nanomètres. Une étape de ce protocole consiste à chauffer la particule par un faisceau laser et fait l'objet de cette partie.

On considère une sphère d'or, de rayon $a = 10$ nm, immobilisée dans un gel constitué très majoritairement d'eau, et chauffée par un faisceau laser.

Le milieu (le gel) entourant la sphère est considéré comme homogène, infini et initialement à la température T_0 . On note κ la conductivité thermique du milieu et C_g sa capacité thermique volumique. On supposera que, dans le domaine de températures exploré, ces grandeurs sont indépendantes de la température.

Compte tenu de la taille de la nanosphère, on admet que sa température est partout égale à sa température de surface, que l'on note $T_s(t)$.

On suppose que le contact thermique entre le gel et la nanoparticule est parfait donc que $T(a^+, t) = T_s(t)$.

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

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

Cette équation se met sous la forme (le calcul n'est pas demandé) :

$$C_g \frac{\partial T}{\partial t}(r, t) = \frac{\kappa}{r} \frac{\partial^2 (rT)}{\partial r^2}(r, t)$$

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

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

Température de surface de la nanosphère

On suppose maintenant que l'intensité du faisceau laser chauffant la nanosphère d'or est modulée sinusoïdalement, la puissance absorbée par la sphère étant donnée par :

$$P_{\text{abs}}(t) = P_0 (1 + \cos(\Omega t))$$

où P_0 est une constante positive. On admet que l'expression de $P_{\text{sph} \rightarrow \text{gel}}$ établie à la question 16 est valable même en régime variable.

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

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

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 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 :

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

- 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.

Température du gel autour de la sphère

On admet que la solution de l'équation de la diffusion thermique dans le gel s'écrit :

$$T(r, t) = T_0 + \frac{\alpha}{r} \left(1 + \exp\left(-\frac{r-a}{r_{\text{th}}}\right) \cos\left(\Omega t - \frac{r-a}{r_{\text{th}}}\right) \right)$$

où α est une constante réelle et $r_{\text{th}} = \sqrt{\frac{2\kappa}{\Omega C_g}}$.

- Q20.** Interpréter physiquement la constante r_{th} .
- Q21.** Établir l'expression de la constante α en fonction de P_0 et κ .
- Q22.** En considérant que $a \ll r_{\text{th}}$, 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 $\overline{\delta T}$.

Données et formulaire

Constantes physiques

Masse de l'électron	$m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Charge élémentaire	$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Données thermodynamiques à 298 K

Espèce	O _{2(g)}	CO _(g)	CO _{2(g)}
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)		- 110,6	- 393,5
Entropie molaire standard S° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	204,8	197,6	213,7

Données relatives à l'or

Symbole de l'élément chimique or Au

Capacité thermique volumique $C_{\text{Au}} = 2,5 \times 10^6 \text{ J.K}^{-1}.\text{m}^{-3}$

Données relatives au gel (partie II)

Conductivité thermique du gel $\kappa = 0,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

capacité thermique volumique $C_g = 4,2 \times 10^6 \text{ J.K}^{-1}.\text{m}^{-3}$

Formulaire

$$(x + y)^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} x^k y^{n-k}$$

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

On s'intéresse à une coulée de lave en fusion et à la formation d'une croûte solide à sa surface. On étudie alors l'augmentation de l'épaisseur de cette croûte en fonction du temps et on note ρ sa masse volumique, c sa capacité thermique massique et κ sa conductivité thermique. Toutes ces grandeurs sont supposées constantes dans le domaine de température considéré.

À la surface extérieure, en $y = 0$, la lave est en contact avec l'air à la température constante T_0 . La lave en fusion à la température T_f est donc soudainement portée à la température T_0 à $t = 0$. Dans ces conditions, la couche superficielle de la lave se solidifie, et on note $y_s(t)$ l'épaisseur de la couche de lave solide (figure 3).

On suppose qu'au sein de la croûte de lave, la température ne dépend que de y et du temps : $T = T(y, t)$ et qu'elle vérifie l'équation de diffusion thermique (qu'on ne demande pas d'établir) :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}$$

où $D = \frac{\kappa}{\rho c}$ est le coefficient de diffusion thermique de la lave solide.

Nous devons donc résoudre cette équation dans l'espace $0 \leq y \leq y_s(t)$ avec comme conditions aux limites $T = T_0$ en $y = 0$, et $T = T_f$ en $y = y_s(t)$, et comme condition initiale $y_s = 0$ à $t = 0$.

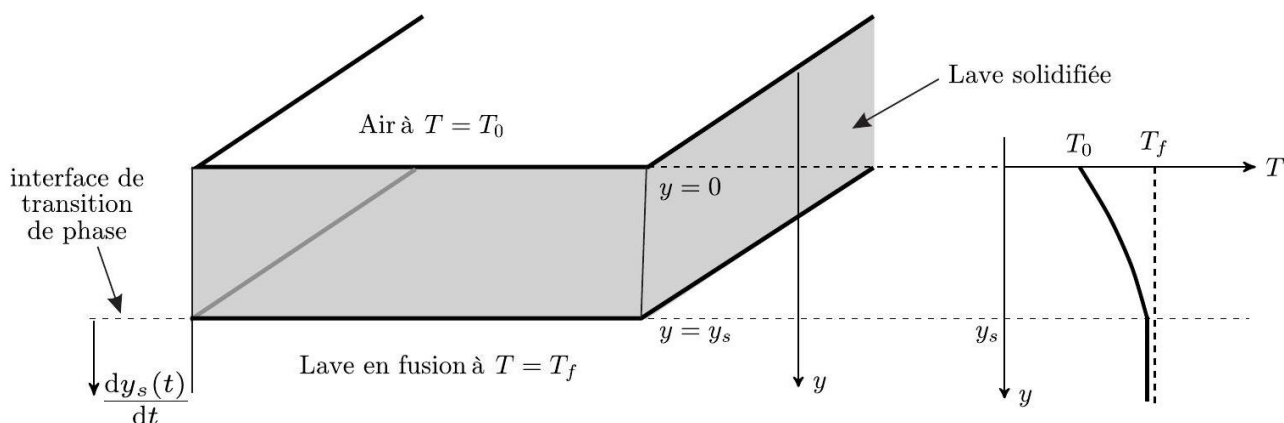


FIGURE 3 – Formation d'une croûte de lave solide

La position $y_s(t)$ de l'interface de transition de phase est une fonction a priori inconnue du temps. On introduit la température adimensionnée :

$$\theta(y, t) = \frac{T(y, t) - T_0}{T_f - T_0}$$

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

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

Q2. Montrer que :

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

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

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

La fonction $\text{erf} : x \mapsto \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz$ 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 supposons que celle-ci varie proportionnellement à la racine carrée du temps, de telle sorte que : $\eta_s = \frac{y_s(t)}{2\sqrt{Dt}} = \text{Cste} = \lambda$. Cette constante est inconnue et reste à déterminer.

Q3. Montrer que :

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

Afin d'obtenir l'expression puis la valeur de la constante λ , nous allons étudier la solidification d'une tranche de lave d'épaisseur dy_s entre les instants t et $t + dt$. 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 dy_s de lave de surface S en fonction de la masse volumique ρ de la lave en fusion et l'enthalpie de fusion massique : $\Delta h_{\text{sol} \rightarrow \text{liq}}$?
- 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 :

$$\rho \Delta h_{\text{sol} \rightarrow \text{liq}}(T_f) \frac{dy_s(t)}{dt} = \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right) (y = y_s, t)$$

- Q6.** En déduire que :

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

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

On donne les valeurs numériques suivantes :

- $\Delta h_{\text{sol} \rightarrow \text{liq}}(T_f) = 400 \text{ kJ.kg}^{-1}$
- $D = 7,0 \times 10^{-7} \text{ SI}$
- $\rho = 2600 \text{ kg.m}^{-3}$
- $T_f - T_0 = 1000 \text{ K}$
- $c = 1,0 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

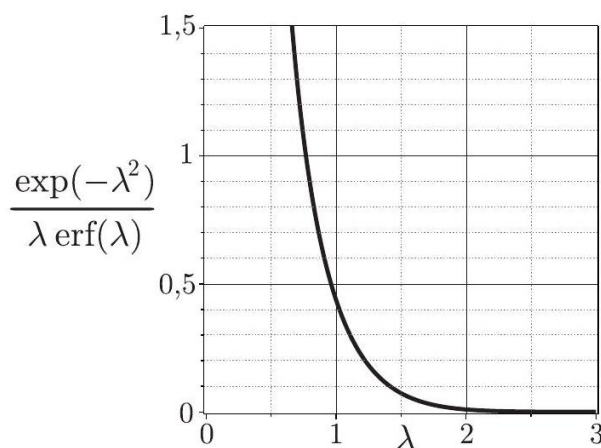


FIGURE 4 – Graphe de $\lambda \mapsto \frac{\exp(-\lambda^2)}{\lambda \operatorname{erf}(\lambda)}$

- Q8.** À l'aide de la figure 4, 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 5.

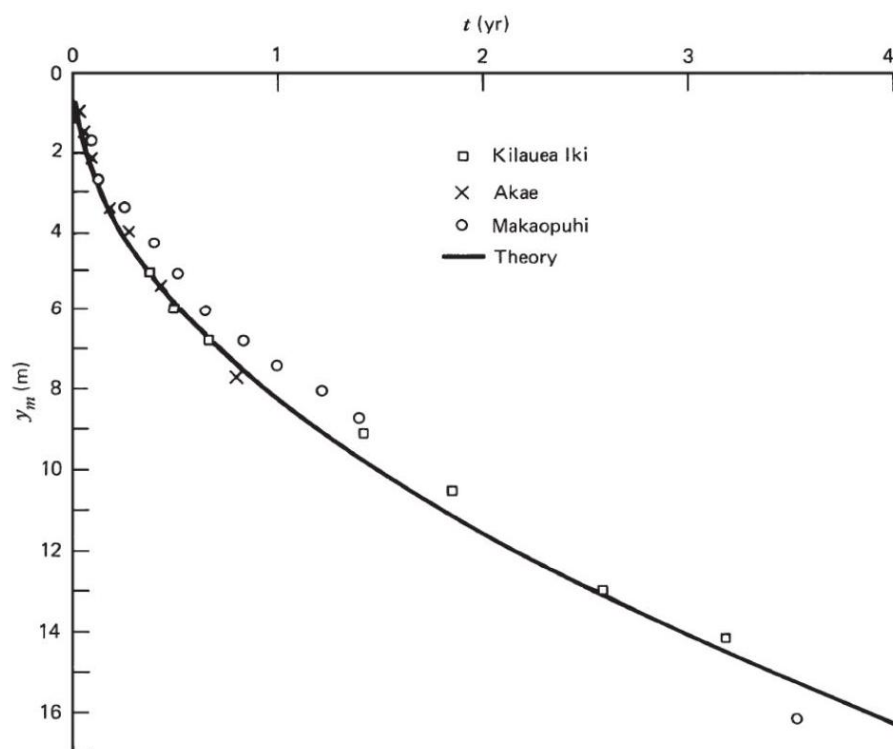


FIGURE 5 – Épaisseurs des croûtes de lave solides (en mètres) à la surface des lacs de lave dans les trois cratères à fosse Kilauea Iki (1959), Alae (1963) et Makaopuhi (1965) sur le volcan Kilauea, Hawaii (Wright et al., 1976), et résultat théorique. Le temps est exprimé en années.