I. **Formation d'une stalactite dans une grotte**

Le ruissellement d'eau sur une surface est un phénomène très courant qui joue un rôle essentiel dans la formation de stalactites. Ainsi, sur la voûte d'une grotte où ruisselle une eau chargée en carbonate de calcium, des concrétions de calcaire appelées stalactites peuvent se former et croître à partir de la voûte par précipitation du carbonate de calcium selon la réaction chimique :



$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- = CaCO_3(s) + CO_{2,aq}$$

La croissance de la stalactite est pilotée par la diffusion du dioxyde de carbone rejeté par la solution dans l'atmosphère.

Pour toute cette partie, on adopte les valeurs caractéristiques suivantes, don- nées en ordre de grandeur pour la stalactite étudiée :

Longueur de la stalactite	L_0	10 à 100 cm
Rayon à la base	R_0	5 à 10 cm
Epaisseur du film liquide	h_0	10 μm
Vitesse moyenne de l'écoulement	u_m	1 à 10 $mm.s^{-1}$
Coefficient de diffusion pour tout soluté	D	10^{-5} $cm^2.s^{-1}$
Taux d'allongement	$\delta L/\delta t$	1 cm par siècle

1. Rappeler, sans démonstration, l'équation de diffusion et en déduire la valeur numérique du temps de diffusion τ_d des espèces chimiques dans l'épaisseur h de film liquide.

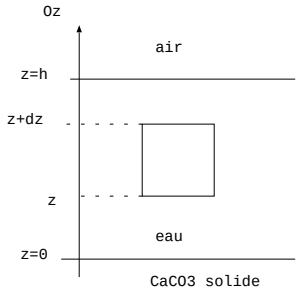
Evaluer numériquement le temps τ_L nécessaire pour que l'eau parcoure la stalactite de la base à la pointe.

En déduire que l'on peut négliger le mouvement de l'eau lors de l'étude de la diffusion d'une espèce chimique dans le film liquide.

2. Justifier qu'on peut supposer le régime de diffusion stationnaire en comparant τ_d et la durée τ_h nécessaire pour que la stalactite croisse d'une longueur égale à l'épaisseur h_0 du film.

3.

Compte tenu de la faible épaisseur h du film d'eau, on adopte un modèle de diffusion plane : le système est contenu dans un cylindre d'axe Oz, de section S compris entre les côtes z et $z + dz$, et le nombre $n(z)$ de molécules de CO_2 par unité de volume, est indépendant de x et y. Le carbonate de calcium solide $CaCO_3$ occupe le domaine $z \leq 0$, l'eau le domaine $0 \leq z \leq h$ et l'air le domaine $z \geq h$.



Dans la solution aqueuse, la réaction de précipitation de $CaCO_3$ engendre une production de CO_2 telle que le nombre de molécules de CO_2 créé dans une tranche d'épaisseur dz pendant une durée dt vaut : $\delta^2 N_p = \dfrac{n_0 - n}{\tau_c} S dt dz$ où τ_c est une durée liée à la cinétique de la réaction de précipitation (en ordre de grandeur $\tau_c \approx 10^4$ s) et n_0 une concentration liée à $[Ca^{2+}]$ et au pH qu'on peut raisonnablement supposer constants.

On étudie la diffusion du CO_2 dans l'eau, montrer que $n(z)$ vérifie l'équation différentielle :

$$\frac{d^2n}{dz^2} - \frac{n}{\delta^2} = -\frac{n_0}{\delta^2}$$

Expliciter δ en fonction de τ_c et D et donner son ordre de grandeur. Exprimer $n(z)$ en fonction de z, δ et de deux constantes d'intégration A et B.

4. On a pour condition aux limites $\frac{dn}{dz}(z=0) = 0$. Que traduit physiquement cette condition? Comment se simplifie alors l'expression de $n(z)$ précédente ? On rappelle que $\cosh(z) = \frac{e^z + e^{-z}}{2}$.

5. Le coefficient de diffusion de CO_2 dans l'air étant très supérieur à sa valeur dans l'eau, on le suppose infini, ce qui conduit à supposer que le nombre de molécules de CO_2 par unité de volume dans l'air est uniforme, égal à sa valeur n_∞ loin de la stalactite. Par ailleurs la condition d'équilibre chimique entre le dioxyde carbone dissous dans l'eau et le dioxyde de carbone présent dans l'air impose la condition aux limites $n(z = h^-) = \chi n(z = h^+)$ avec $\chi = 1,3$ à $T = 280\ K$ (loi de Henry). En déduire que $n(z)$ en fonction de n_∞, n_0, χ, h, z et δ s'écrit: $n(z) = n_0 + (\chi n_\infty - n_0)\frac{\cosh(\frac{z}{\delta})}{\cosh(\frac{h}{\delta})}$.

6. Exprimer $\frac{\delta N_p}{Sdt}$, le nombre total de molécules de CO_2 produites sur toute l'épaisseur du film d'eau par unité de temps et de surface, et en déduire que $\frac{\delta N}{Sdt}$, le nombre de molécules de $CaCO_3$ qui se dépose par unité de temps et par unité de surface de stalactite au voisinage d'un point où le film d'eau a pour épaisseur h est de la forme : $\frac{\delta N}{Sdt} = \sigma h$ avec $\sigma = \frac{n_0 - \chi n_\infty}{\tau_c}$.

Données : On suppose que $h << \delta$ et on rappelle que $\int \cosh u du = \sinh u$ et $\tanh u = u$ pour $u \approx 0$.

7.

On donne l'allure des variations de σ en fonction du pH pour une pression partielle en CO_2 dans la grotte égale à $3.10^{-4}\ bar$. Commenter sachant que le pH de l'eau qui ruisselle est égal à 9. Que se passe-t-il si le pH est supérieur à $9,3$?

