

Devoir libre 4 de Physique-Chimie

À rendre au plus tard pour le **Vendredi 8 novembre 2024**

Thème : Chimie générale - Diffusions

Consignes

Ce devoir est composé de deux parties et contient **14 pages**.

- première partie : chimie générale : **la question Q18. ne sera traitée que par les étudiants en 5/2 ;**
- deuxième partie : deux exercices de diffusion (particules et thermique).

Les deux parties seront rendues sur des copies séparées.

Il est demandé de porter le plus grand soin à la rédaction, c'est-à-dire :

- dans la forme : résultats **encadrés**, copies aérées ;
- dans le fond : justification des réponses, clarté de l'expression, concision des réponses.

Tout résultat non justifié ne sera pas évalué

La calculatrice est autorisée pour ce devoir.

Partie Chimie

Étude du complexe de chrome CrO_5

Les données utiles à la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé (page 5).

L'usage de la calculatrice et de tout dispositif électronique est interdit.

L'objet de ce problème est l'étude de la formation et de quelques propriétés du complexe CrO_5 et comporte trois parties indépendantes. Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un centre métallique lié à des ions ou molécules (nommés ligands). Aucune connaissance sur la chimie des complexes n'est requise pour résoudre le problème.

1. Études structurales

Q1- Précisez le nombre d'oxydation attribué aux atomes d'hydrogène d'une part et à l'oxygène d'autre part, dans la molécule d'eau. Justifiez votre réponse.

Q2- Indiquez la formule de Lewis de la molécule de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Quel est le nombre d'oxydation des atomes d'oxygène dans cette molécule ? Commentez l'évolution de la distance oxygène-oxygène entre la molécule de dioxygène et celle de peroxyde d'hydrogène (voir annexe, on pourra rappeler la formule de Lewis du dioxygène).

Les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène sont thermodynamiquement instables et perdent de leur efficacité au cours du temps en raison d'une dismutation.

Q3- Écrire l'équation bilan de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène.

Q4- Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K (voir annexe). Commenter cette valeur.

Q5- Il est généralement conseillé de conserver les solutions de peroxyde d'hydrogène dans un flacon opaque et à basse température. Quelle peut être l'influence de la lumière et de la température sur la réaction de dismutation.

Q6- Le chrome se situe à la 4^{ème} ligne et 6^{ème} colonne de la classification périodique. Quel est le nombre d'électrons de valence ? Quel est le nombre d'oxydation maximal attendu pour le chrome ?

Le traitement d'une solution d'acide chromique (H_2CrO_4) par une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à pH compris entre 2 et 4 a permis d'identifier un complexe de chrome bleu de formule brute CrO_5 (Figure 1).¹

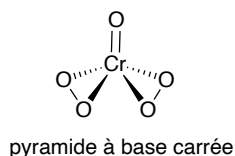


Figure 1. Structure de la molécule CrO_5 .

Q7- Quel est le nombre d'oxydation du chrome dans cette molécule (Figure 1) ?

Le complexe CrO_5 n'a pas été isolé à l'état solide mais la réaction de CrO_5 avec la pyridine a permis d'isoler le solide moléculaire correspondant CrO_5 -pyridine. L'analyse de la structure des cristaux par diffraction des rayons X a permis de déterminer la structure de ce complexe et les distances atomiques (Figure 2).

¹ S. Funahashi, F. Uchida, M. Tanaka, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2784–2789.

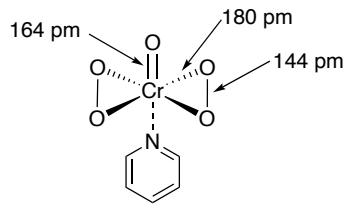


Figure 2. Structure de l'adduit CrO_5 -pyridine.

Q8- Commentez les distances oxygène-oxygène et oxygène-chrome de la molécule CrO_5 -pyridine (Figure 2). L'ordre de grandeur de la différence entre les longueurs de liaisons $l_{\text{Cr}=\text{O}}$ et $l_{\text{Cr}-\text{O}}$ était-elle attendue (on pourra s'appuyer sur un raisonnement impliquant les rayons covalents, voir annexe) ?

Q9- Le spectre d'absorption des solutions de CrO_5 présente un maximum localisé au voisinage de 580 nm. Quelle est la couleur de la solution ?

Les solutions de CrO_5 sont obtenues par réaction, en milieu acide, de chromate de potassium K_2CrO_4 avec le peroxyde d'hydrogène. Les études envisagées dans la suite de l'épreuve sont conduites à des concentrations maximales de $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en chromate de façon à ne pas prendre en compte la formation de dimères (espèces contenant deux atomes de chrome comme l'ion bichromate).

Q10- Proposer une formule de Lewis pour l'acide chromique H_2CrO_4 .

2. Mesure de la constante de formation de CrO_5 en milieu modérément acide

Une série d'expériences a été conduite à pH variables et fixés, tous supérieurs à 1, en présence de légers excès variables de peroxyde d'hydrogène. La concentration en élément chrome est fixée, dans toutes les expériences, à $8,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. C'est le réactif en défaut.

Q11- A l'aide des données en annexe (page 5), établir le diagramme de prédominance des couples acide/base associés à l'acide chromique H_2CrO_4 . Sous quelle forme acido-basique trouve-t-on en solution l'acide chromique lorsque le pH est fixé à 1,50 ?

Q12- Écrire la réaction d'obtention de CrO_5 à partir de l'espèce déterminée à la question précédente, des ions hydroxonium H_3O^+ , de peroxyde d'hydrogène et d'eau. Cette réaction est-elle une réaction d'oxydoréduction ? Exprimer la constante d'équilibre standard associée à cette transformation, en fonction des activités à l'équilibre des différents participants.

On se placera ensuite dans le cadre des solutions diluées avec l'eau liquide comme solvant. Cette constante est déterminée par spectrophotométrie en travaillant à la longueur d'onde de 580 nm, où la seule espèce absorbante est la molécule CrO_5 .

Q13- Rappeler la loi de Beer-Lambert en explicitant les termes intervenant dans la formule.

On note C_{Cr} la concentration initiale en élément chrome (au nombre d'oxydation +VI) introduit en solution et ε^* l'absorptivité molaire apparente définie par :

$$\mathcal{A} = \ell \varepsilon^* C_{\text{Cr}} \text{ où } \mathcal{A} \text{ est l'absorbance de la solution et } \ell \text{ la longueur de la cuve d'étude.}$$

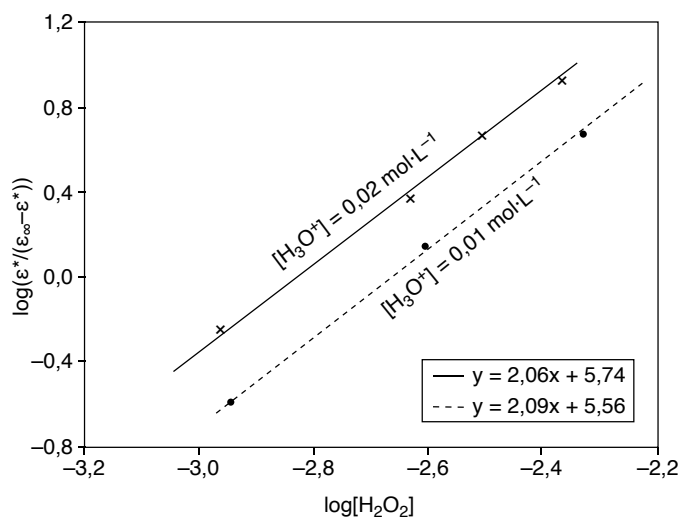
Q14- Dressez le tableau d'avancement de la réaction considérée. Lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène augmente, que dire du taux de conversion du chrome initial en CrO_5 ?

Q15- Montrer que le coefficient ε^* tend vers une limite (ε_∞), que l'on explicitera, lorsque la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène croît. Montrer la relation $\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty - \varepsilon^*} = \frac{[\text{CrO}_5]}{[\text{Cr}]}$ où $[\text{Cr}]$ est la concentration à l'équilibre de l'espèce de chrome déterminée à la question Q11-.

Dans un souci de précision, on souhaite tenir compte de la différence qui existe entre la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène introduite dans le système, notée $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, et la concentration en peroxyde d'hydrogène à l'équilibre thermodynamique, notée $[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Q16- Montrer que : $[\text{H}_2\text{O}_2] = C_{\text{H}_2\text{O}_2} - 2 \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty} C_{\text{Cr}}$.

La Figure 3 représente le tracé, pour deux séries d'expériences conduites à des $p\text{H}$ différents, de $\log \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty - \varepsilon^*}$ en fonction de $\log[\text{H}_2\text{O}_2]$.



En encadré, équations des deux droites de corrélation linéaire pour chaque condition de $p\text{H}$.

Figure 3. Influence de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur l'équilibre de formation de CrO_5 .

Q17- Déterminer la relation entre $\log \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty - \varepsilon^*}$ et $\log[\text{H}_2\text{O}_2]$. Justifiez l'effet observé du $p\text{H}$. Montrez que ces résultats confirment la stœchiométrie de la réaction. Donnez deux estimations de la constante d'équilibre de la réaction de formation de CrO_5 (question Q12-).

Les expériences ont été reproduites à différentes températures. Le tracé du logarithme népérien de la constante d'équilibre standard en fonction de l'inverse de la température thermodynamique est une droite d'ordonnée à l'origine $b = -8,7$ et de coefficient directeur $a = 7,6 \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$.

Q18- Que peut-on en déduire concernant l'enthalpie standard de réaction ($\Delta_r H^0$) et l'entropie standard de réaction ($\Delta_r S^0$) de la réaction d'obtention de CrO_5 à partir de H_2O_2 en milieu acide ? La réaction est-elle endo ou exothermique ?

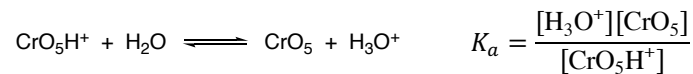
3. Évolution des solutions acides aqueuses de CrO_5

Les solutions de CrO_5 ne sont pas stables en milieu acide aqueux et il est observé une diminution de l'absorbance à 580 nm, la production de dioxygène et de peroxyde d'hydrogène. En fin de réaction, tout l'élément chrome est

au nombre d'oxydation +III, sous la forme d'ions $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$. La mesure de la quantité de dioxygène et de peroxyde d'hydrogène produits montre la formation de 1,5 équivalent de dioxygène et 0,5 équivalent de peroxyde d'hydrogène pour un équivalent de CrO_5 .

Q19- Écrire la réaction observée. Est-ce une réaction d'oxydoréduction ? Justifiez votre réponse, en précisant, le cas échéant, l'oxydant et le réducteur.

L'étude cinétique de la réaction de CrO_5 a été conduite dans des conditions de dégénérescence de l'ordre vis à vis des ions oxonium H_3O^+ et du peroxyde d'hydrogène. Le réactif en défaut est toujours CrO_5 . Les mesures montrent que le comportement du système nécessite de prendre en compte la forme protonée de CrO_5 . On introduit la constante d'acidité de CrO_5H^+ :



La concentration totale en CrO_5 protoné ou non est donnée par : $[\text{CrO}_5]_{\text{tot}} = [\text{CrO}_5] + [\text{CrO}_5\text{H}^+]$.

Dans les conditions opératoires choisies, la vitesse r de la réaction est de premier ordre apparent :

$$r = -\frac{d[\text{CrO}_5]_{\text{tot}}}{dt} = k_d[\text{CrO}_5]_{\text{tot}}$$

où la grandeur k_d dépend de la concentration en ions oxonium et des constantes k_1 , k_2 et K_a . Cette vitesse globale de disparition est la somme des deux vitesses d'évolution de CrO_5 d'une part, de CrO_5H^+ d'autre part. On pose :

$$r = -\frac{d[\text{CrO}_5]}{dt} - \frac{d[\text{CrO}_5\text{H}^+]}{dt} = k_1[\text{CrO}_5][\text{H}_3\text{O}^+] + k_2[\text{CrO}_5\text{H}^+][\text{H}_3\text{O}^+]$$

Q20- Donnez l'expression de k_d en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, k_1 , k_2 et K_a .

Q21- Comment vérifier, à partir des mesures de k_d dans différentes conditions opératoires, que cette loi est effectivement suivie si la constante d'acidité K_a est connue ? Comment accède-t-on aux valeurs numériques des constantes de vitesse k_1 et k_2 ?

A la température de 20°C, on obtient les valeurs numériques suivantes :

$$k_1 = 0,13 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1} \text{ et } k_2 = 1,1 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$$

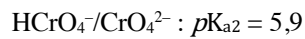
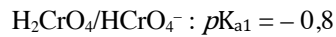
Q22- Calculer le temps de demi-réaction lorsque le pH de la solution est 2.

Annexes

Annexe 1. Approximations de calculs.

$$\log(0,02) = -1,7 ; \ln 2 = 0,7.$$

Annexe 2. Constantes d'acidité (à 298 K).



Annexe 3. Numéros atomiques.

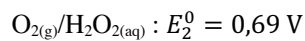
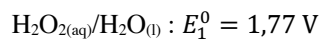
H (Z = 1), O (Z = 8), Cr (Z = 24).

Annexe 4. Longueurs de liaisons.

Longueur de la liaison O-O dans O_2 : $l_{\text{O-O}} = 121 \text{ pm}$.

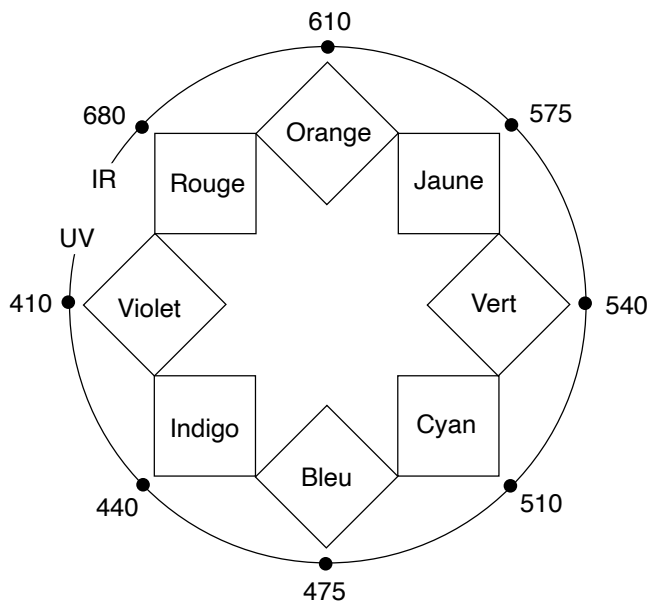
Longueur de la liaison O-O dans H_2O_2 : $l_{\text{O-O}} = 147 \text{ pm}$.

Annexe 5. Potentiels d'oxydo-réduction standards (à 298 K).



Annexe 6. Cercle chromatique.

Correspondance des couleurs avec les longueurs d'onde (en nm).



Partie Physique

1 Consommation de nutriments par une bactérie

Pour assurer son métabolisme, une bactérie a besoin de consommer en permanence des nutriments. Leur absorption se produit à travers des pores membranaires, répartis à la surface. Dans le cas d'une bactérie immobile, la collection de nutriments se fait donc par diffusion depuis le milieu environnant jusqu'à la surface. Dans cette première partie, nous allons modéliser ce processus afin de définir une taille maximale au-delà de laquelle une bactérie immobile ne peut plus subvenir à ses besoins.

1.1 Collecte de nutriments par diffusion

Nous assimilons la bactérie à une sphère de rayon R et nous supposons qu'elle absorbe des nutriments de façon isotrope à sa surface. Dans le milieu extérieur, les nutriments migrent de façon diffusive, avec un coefficient de diffusion D . Nous appelons $c(\vec{r}, t)$ [mol m^{-3}] la concentration en nutriments au point M , repéré par le vecteur position \vec{r} au temps t , et notons c_∞ la concentration des nutriments loin de la bactérie.

- Q1.** Énoncer la loi de Fick reliant la concentration particulière $n(\vec{r}, t)$ et la densité de courant particulière $\vec{j}_{\text{part}}(\vec{r}, t)$ en précisant la signification et la dimension des différentes grandeurs physiques. En déduire l'expression de la densité de courant molaire $\vec{j}(\vec{r}, t)$ [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] en fonction de la concentration en nutriments.
- Q2.** En analysant les invariances et symétries du problème, justifier que la densité de courant molaire $\vec{j}(\vec{r}, t)$ se met sous la forme $j(r)\vec{e}_r$. On se placera dans un système de coordonnées sphériques, dont la définition est rappelée en annexe du sujet.

La collecte de nutriments par la bactérie peut se quantifier par un flux $\Phi_0(r)$ [mol s^{-1}], correspondant à la quantité de matière de nutriments **entrant par unité de temps** dans une sphère de rayon r centrée sur la bactérie. Nous insistons sur ce choix de convention, commode dans la situation considérée mais inhabituel. Au niveau de la surface de la bactérie, le flux $\Phi_0(R)$ est déterminé de sorte que la quantité de matière entrante permette d'assurer l'activité métabolique, caractérisée par la quantité de matière de nutriments consommée par unité de temps et de volume de la bactérie A [$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$]. Nous supposons dorénavant qu'un régime stationnaire est établi.

- Q3.** Montrer que $\Phi_0(r)$ est égale à une constante notée Φ_0 . Relier le flux de nutriments Φ_0 collecté par la bactérie à sa consommation en nutriments A et à son rayon R .
- Q4.** Relier Φ_0 à la norme de la densité molaire de courant $j(r)$ et à r .
- Q5.** Déterminer le profil de concentration $c(r)$ en fonction de c_∞ , Φ_0 , D et r .
- Q6.** Montrer qu'une bactérie de rayon R donné ne peut pas collecter plus qu'une certaine quantité de nutriments par unité de temps, définissant ainsi une consommation maximale A^* dont l'expression en fonction de c_∞ , D et R est à déterminer.
- Q7.** En utilisant les ordres de grandeur de la consommation volumique A en glucose et du rayon R d'une bactérie d'*Escherichia Coli* fournis en annexe, déterminer l'ordre de grandeur de concentration en glucose c_∞ minimale dans le milieu pour qu'une bactérie puisse y survivre.

1.2 Homogénéisation du milieu par les flagelles

Une analyse plus précise de la surface de la membrane d'une bactérie fait apparaître des flagelles mobiles, de longueur typique ℓ_f . Un rôle envisageable pour les flagelles serait d'assurer un mélange de la solution de nutriments au voisinage de la bactérie. Dans cette partie, nous allons chercher à caractériser cet effet. Nous supposons que les flagelles génèrent un écoulement de fluide de vitesse typique \tilde{v}_{mel} autour de la bactérie. Nous considérons un modèle simplifié, dans lequel l'écoulement assure que dans une région $r_1 \leq r \leq r_2$, la concentration en nutriments est uniforme égale à c_0 ($c_0 \leq c_\infty$), alors qu'ailleurs sa répartition est contrôlée par la diffusion seulement. La distance r_1 correspond à une couche limite diffusive au voisinage de la surface de la bactérie tandis que r_2 est de l'ordre de la longueur des flagelles ℓ_f . Dans toute cette partie à nouveau, nous considérons que le régime stationnaire est établi.

- Q8.** Déterminer le nouveau profil de concentration en nutriments $c(r)$ dans la région de l'espace $r > R$ en fonction de r , des paramètres géométriques r_1 et r_2 , ainsi que de Φ_0 , c_∞ et D . Représenter graphiquement le profil de concentration obtenu. On distinguera trois zones.
- Q9.** Déterminer la nouvelle consommation maximale A_1^* pour une bactérie de taille R en fonction de la consommation maximale A^* de la précédente partie, R , r_1 et r_2 .
- Q10.** Estimer une grandeur caractéristique de r_1 en fonction de R , D et \tilde{v}_{mel} . On considèrera qu'il s'agit de la distance pour laquelle le temps typique de diffusion d'une molécule pour atteindre la bactérie est égal au temps nécessaire pour qu'une molécule transportée par l'écoulement couvre la même distance. Estimer alors l'augmentation relative de la consommation maximale de la bactérie en fonction de R , r_1 et r_2 .
- Q11.** Déterminer un ordre de grandeur de la vitesse de mélange \tilde{v}_{mel} pour augmenter de 10% la consommation maximale de la bactérie. Commenter ce résultat, sachant que la vitesse maximale de mélange que peuvent générer les flagelles est de l'ordre de $\tilde{v}_{mel}^M \simeq 30 \mu\text{m s}^{-1}$.

Document-réponse : Annexe

Notation, formulaire et données numériques.

- Par régime stationnaire, nous entendons que les grandeurs décrivant la situation étudiée ne dépendent pas du temps.
- Systèmes de coordonnées :

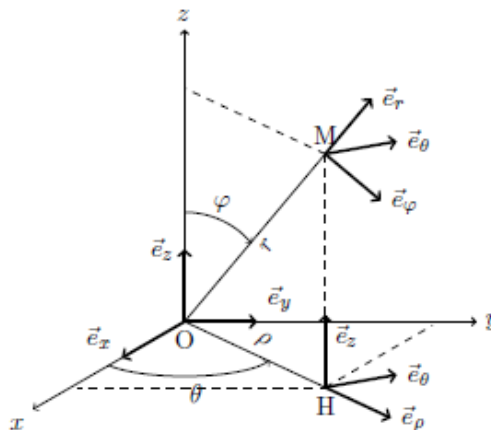


Figure 1 – Systèmes de coordonnées cartésien, cylindrique et sphérique, représentant la position d'un point M.

– Coordonnées cartésiennes

- * Vecteurs de base : $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$.
- * Vecteur position : $\vec{r} = x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z$.
- * **Repère du laboratoire : Le repère du laboratoire sera désigné par $(x'y'z')$ où l'axe z' est vertical ascendant.** Ce repère sera supposé galiléen dans l'ensemble du problème.

– Coordonnées cylindriques

- * Définition des coordonnées : L'axe (Oz) correspond à une direction privilégiée pour le problème considéré : dans le cas où la vitesse d'un objet a une direction constante au cours du temps, on choisira cet axe dans la direction de la vitesse. Soit le projeté orthogonal H du point M dans le plan (xOy) : on a alors $\rho = \|\vec{OH}\| \in [0, +\infty[$ et $\theta = (\vec{e}_x, \vec{OH}) \in [0, 2\pi[$.
- * Vecteurs de base : $(\vec{e}_\rho, \vec{e}_\theta, \vec{e}_z)$.
- * Vecteur position : $\vec{r} = \rho\vec{e}_\rho + z\vec{e}_z$.
- * Dérivées des vecteurs de base :

$$\frac{d\vec{e}_\rho}{d\theta} = \vec{e}_\theta \quad ; \quad \frac{d\vec{e}_\theta}{d\theta} = -\vec{e}_\rho. \quad (1)$$

– Coordonnées sphériques

- * Définition des coordonnées : $r = \|\vec{OM}\| \in [0, +\infty[$, $\theta = (\vec{e}_x, \vec{OH}) \in [0, 2\pi[$ et $\varphi = (\vec{e}_z, \vec{OM}) \in [0, \pi[$.
- * Vecteurs de base : $(\vec{e}_r, \vec{e}_\varphi, \vec{e}_\theta)$.
- * Vecteur position : $\vec{r} = r\vec{e}_r$.

* Élément de surface d'une sphère de rayon R : $d^2\vec{S} = R^2 \sin\varphi d\varphi d\theta \vec{e}_r$.

- Laplacien d'un champ vectoriel $\vec{f}(\vec{r})$ en coordonnées cartésiennes :

$$\Delta\vec{f} = \left(\frac{\partial^2 f_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f_x}{\partial z^2} \right) \vec{e}_x + \left(\frac{\partial^2 f_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f_y}{\partial z^2} \right) \vec{e}_y + \left(\frac{\partial^2 f_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f_z}{\partial z^2} \right) \vec{e}_z .$$

- Linéarité de l'espérance mathématique : En vertu de la linéarité de l'intégrale et de l'espérance, pour un signal $X(t)$ aléatoire, nous avons $\mathbb{E}[\int X(t)dt] = \int \mathbb{E}[X(t)]dt$.
- Données numériques :
 - Nombre d'Avogadro : $N_A \simeq 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 - Viscosité de l'eau à 25 °C : $\eta = 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$
 - Masse volumique de l'eau à 25 °C : $\rho = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 - Coefficient de diffusion du glucose dans l'eau : $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 - Caractéristiques typiques d'une bactérie Escherichia Coli :
 - * Rayon du corps : $R = 1 \mu\text{m}$
 - * Longueur des flagelles : $\ell_f = 10 \mu\text{m}$
 - * Rayon de l'hélice : $a = 0,2 \mu\text{m}$
 - * Pas de l'hélice : $\Lambda = 2\pi h$ avec $h = 0,1 \mu\text{m}$
 - * Apport énergétique par mole de nutriment absorbée du moteur alimentant les flagelles : $\varepsilon = 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 - * Vitesse de rotation des flagelles : $\Omega = 7,0 \times 10^2 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$
 - * Consommation de glucose par unité de volume de bactérie et de temps : $\mathcal{A} = 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

2 Stockage des déchets radioactifs

Le projet français Cigéo vise à enfouir, sous 500 m de roches argileuses, les déchets nucléaires dits « de moyenne et haute activité à vie longue » ($T_{1/2} > 31$ a) - soit les plus dangereux - sur un terrain situé à cheval sur les départements de la Meuse et de la Haute-Marne (site de Bure). Afin de préparer ce projet, un laboratoire souterrain a été mis en service sur ce site en 2 000 par l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra).

Les combustibles usés, qui constituent l'essentiel des déchets de haute activité et qui resteront radioactifs des centaines de milliers d'années, sont actuellement entreposés dans les installations d'Orano (ex-Areva) à La Hague (Manche) sous forme de « colis » vitrifiés.

On étudie de manière très simplifiée la possibilité de stocker de tels déchets radioactifs, sous une couche argileuse d'épaisseur $L = 5,0 \cdot 10^2$ m.

Du fait de la radioactivité des produits de fission, les déchets sont exothermiques. Ils sont vitrifiés dans des colis qui dégagent une puissance $\mathcal{P}_0 = 2,0$ kW dans la première décennie du stockage et décroissante dans le temps. N colis sont entreposés à 500 m sous la surface. Ils sont uniformément répartis sur une surface S .

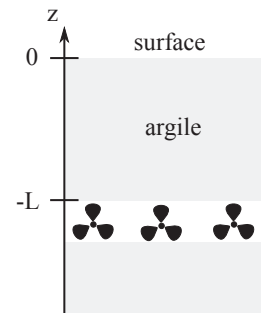


FIGURE 9 – Paramétrage du problème

La température dans l'argile est notée $T(z, t)$. L'argile a une masse volumique ρ_a , une conductivité thermique λ_a , une capacité thermique massique c_a et une diffusivité thermique D_a , toutes uniformes. L'épaisseur de la couche dans laquelle seront entreposés les déchets radioactifs est négligeable devant L .

Q33. Citer la loi de Fourier en nommant les différentes grandeurs physiques qui interviennent et en précisant les unités. Quel est son contenu physique ?

Q34. En réalisant un bilan d'énergie interne sur une tranche d'argile de surface S d'épaisseur dz , montrer que $T(z, t)$ est solution de l'équation de la diffusion thermique (5) où le coefficient de diffusivité thermique D_a sera exprimé en fonction de ρ_a , c_a et λ_a . La simplifier dans le cas stationnaire. Préciser l'unité de D_a .

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}. \quad (5)$$

Q35. Interpréter les deux conditions aux limites suivantes :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=-L} = -\frac{N \cdot \mathcal{P}_0}{2 \lambda_a \cdot S} \quad \text{et} \quad T(z=0, t) = T_{\text{ext}}. \quad (6)$$

Q36. Donner l'expression de $T(z)$ en régime permanent. Que vaut $T(-L)$?

Donnée numérique :

- Température annuelle moyenne de l'atmosphère sur le site de Bure : $T_{\text{ext}} = 13^\circ\text{C}$.

Q37. La température dans l'argile ne doit pas dépasser T_{max} afin que ses propriétés de confinement ne soient pas dégradées. Le stock total de déchets français représente $N = 3,6 \cdot 10^4$ colis. Estimer la surface S nécessaire à leur enfouissement, si $T_{\text{max}} = 100^\circ\text{C}$.

Q38. On envisage d'attendre 30 ans avant d'enfouir les déchets, pendant lesquels ils sont entretenus en surface. Pourquoi ?

On se propose dans la suite de simuler numériquement l'évolution temporelle du champ de température $(z, t) \mapsto T(z, t)$ de la couche supérieure d'argile au cours du temps.

L'objectif sera donc d'approcher la fonction $(z, t) \mapsto T(z, t)$.

Notations

- h est le pas de la subdivision uniforme $(t_i)_{i \in \llbracket 0, N_t \rrbracket}$ de l'intervalle de temps $\llbracket 0, \Delta t = 3\tau \rrbracket$ où τ est la durée caractéristique de diffusion thermique.

$$t_i = i \cdot h \text{ et } \tilde{T}^i(z) \text{ est l'approximation de } T(z, t_i) \text{ pour } i \in \llbracket 0, N_t \rrbracket$$

- k est le pas de la subdivision uniforme $(z_n)_{n \in \llbracket 0, N_z \rrbracket}$ de l'intervalle $\llbracket -L, 0 \rrbracket$

$$z_n = n \cdot k \text{ et } \tilde{T}_n(t) \text{ est l'approximation de } T(z_n, t) \text{ pour } n \in \llbracket 0, N_z \rrbracket$$

En **conclusion** : \tilde{T}_n^i est l'**approximation numérique de la solution** $T(z = n \cdot k, t = i \cdot h)$ sur un maillage spatial de pas k et une discrétisation temporelle de pas h .

Présentation du schéma numérique explicite centré en espace :

$$\frac{\tilde{T}_n^{i+1} - \tilde{T}_n^i}{h} = D_a \frac{\tilde{T}_{n+1}^i - 2\tilde{T}_n^i + \tilde{T}_{n-1}^i}{k^2}. \quad (7)$$

Stabilité du schéma numérique : le schéma numérique est stable si $r \leq \frac{1}{2}$ avec $r = \frac{D_a \cdot h}{k^2}$.

On propose les lignes de code suivantes. Initialement, le champ de température de l'argile est uniforme de valeur égale à T_{ext} .

```

1     #Constantes numériques
2     lambda_a, c_a, rho_a = 1.5, 7e2, 1.7e3
3     D_a = ...      #coefficient de diffusivité thermique
4     P0, N, L, S = 2e3, 36000, 5e2, 1e8
5     tau = ...     #temps caractéristique de diffusion thermique
6     Text = 13.
7     Nt, Nx = 30000, 50
8     h = ...      #pas discrétisation temporelle
9     k = ...      #pas discrétisation spatiale
10    #coefficient r
11    r = D_a * h / k**2
12    assert(r < 0.5)
13    #initialisation champ température
14    T = [[Text for j in range(Nx)] for i in range(Nt)]
15    T[0][0] = T[0][1] + N * P0 / (2 * lambda_a * S) * k
16    #Schéma numérique explicite
17    for t in range(Nt - 1):
18        for x in range(1, Nx - 1):
19            T[t + 1][x] = T[t][x] + ...
20            T[t+1][0] = T[t+1][1] + N * P0 / (2 * lambda_a * S) * k

```

Après traitement des données, on obtient le réseau de courbes page suivante (**figure 10**).

Q39. Donner l'expression du pas de discrétisation temporelle h en fonction de Δt et N_t .

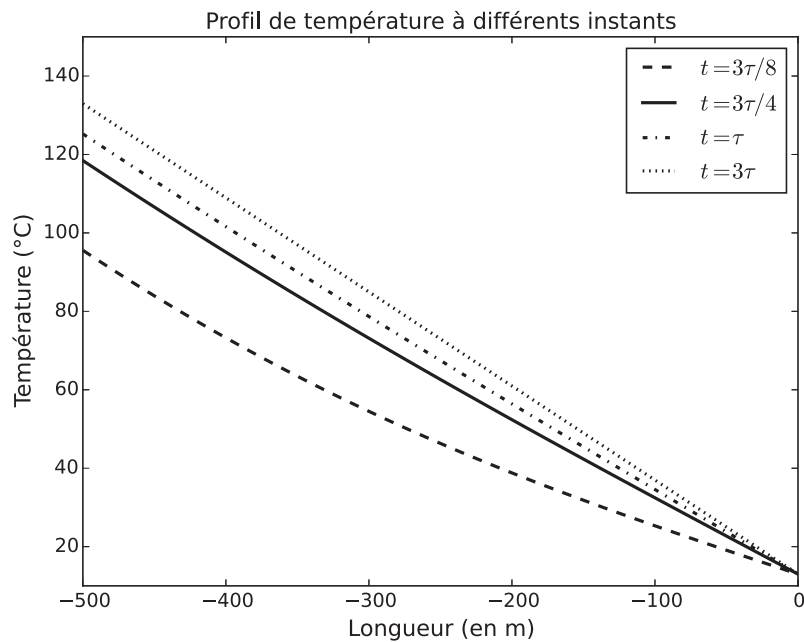


FIGURE 10 – Évolution temporelle du champ de température dans la couche d'argile

Q40. Donner une estimation de la durée caractéristique τ de diffusion thermique. Faire l'application numérique.

Q41. Justifier que $\left. \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right|_{z_n, t_i} \approx \frac{\tilde{T}_{n+1}^i - 2\tilde{T}_n^i + \tilde{T}_{n-1}^i}{k^2}$.

Q42. Quel est l'intérêt de la ligne 12 ? Que traduisent les lignes 15 et 20 ?

Q43. Compléter la ligne 19 sur votre copie.

Q44. Commenter le réseau de courbes obtenu. Quelle(s) critique(s) pourrait-on formuler au sujet des lignes de code proposées ?

Données utiles

Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Masse molaire de l'uranium	$\mathcal{M}_{^{235}\text{U}} = 235,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse volumique de l'eau liquide	$\rho_e = 1,00 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Capacité thermique massique de l'eau liquide	$c_e = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
Conductivité thermique de l'argile	$\lambda_a = 1,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Masse volumique de l'argile	$\rho_a = 1,7 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Capacité thermique massique de l'argile	$c_a = 7 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$