

## Devoir surveillé n°06 (le mardi 28 février 2017, durée : 4h)

Calculatrice autorisée ; mettre en évidence les résultats ; séparer les parties

### 1 Température dans le tunnel de Fréjus

À l'exception de  $i$  tel que  $i^2 = -1$ , les nombres complexes sont soulignés. Les vecteurs seront traditionnellement surmontés d'une flèche, par exemple  $\vec{j}$  pour un flux surfacique ; sauf s'ils sont unitaires et seront alors surmontés d'un chapeau, par exemple  $\hat{e}_z$  tel que  $\|\hat{e}_z\| = 1$ .

Pour les applications numériques, on utilisera **3 chiffres significatifs**.

Le tunnel routier du Fréjus relie la vallée de l'Arc, en France, au val de Suse, en Italie. Long d'environ 13 km, le tunnel passe sous le col du Fréjus dans les Alpes cottiennes. La pointe Fréjus culmine à une altitude de 2934 m.

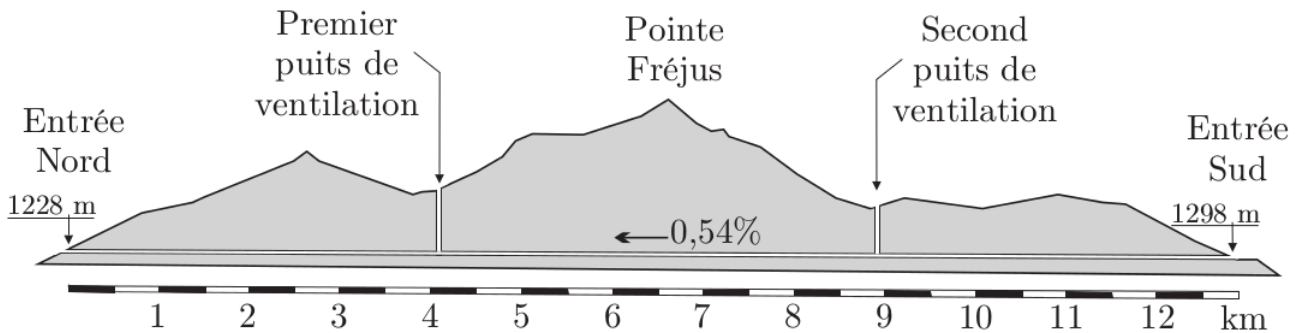


FIGURE 1 – Tunnel de Fréjus

La roche environnante dans le tunnel a une température constante tout au long de l'année d'environ  $30^\circ\text{C}$ . Dans un premier temps nous étudierons les évolutions saisonnières de la température dans le sol. Puis nous tenterons d'expliquer cette température élevée par un modèle géophysique.

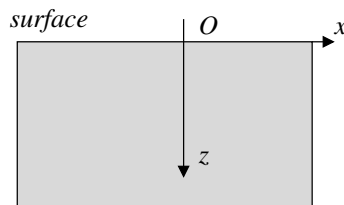


FIGURE 2 – Sol

#### 1.1 Évolutions saisonnières de la température dans le sol

On se place au sommet de la pointe Fréjus à une altitude de 2934 m. On assimile la roche à un milieu semi-infini de conductivité thermique  $\kappa$ , de masse volumique  $\rho_s$  et de capacité thermique massique  $c_s$ . Sa surface est plane et horizontale et est soumise à la variation de température extérieure  $T(z = 0, t) = \theta_0 + T_0 \cos(\omega t)$  avec  $\theta_0 = 0^\circ\text{C}$  (Cf. figure 2).

1. Calculer la moyenne temporelle de la température extérieure en  $z = 0$ . Calculer la température maximale et minimale. Proposer une valeur numérique pour  $T_0$  pour les évolutions annuelles de température.
2. La quantité d'énergie thermique traversant une surface élémentaire  $dS$  pendant  $dt$  est notée  $\delta Q$ . Rappeler la définition du vecteur  $\vec{j}_Q$ , densité de flux thermique. Quelle est sa dimension ?
3. Rappeler la loi de Fourier, ainsi que ses conditions d'application. En déduire les dimensions de la conductivité thermique  $\kappa$ .

- On étudie une tranche mésoscopique de sol comprise entre  $z$  et  $z + dz$  de surface  $S$ . Établir, entre  $t$  et  $t + dt$ , l'expression de sa variation d'énergie interne  $dU$  en fonction de  $\frac{\partial j_Q}{\partial z}$  et  $S$  puis en fonction de  $\rho_s$ ,  $c_s$ ,  $S$  et  $\frac{\partial T}{\partial t}$ .
- En déduire l'équation de la chaleur à une dimension :  $\frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T(z, t)}{\partial z^2}$  dans laquelle on précisera l'expression et la dimension du coefficient  $D$  de diffusion thermique.  
On cherche des solutions de la forme  $T(z, t) = \theta_0 + T_0 e^{i(\omega t - kz)}$  vérifiant la condition aux limites au niveau de la surface  $T(z = 0, t) = \theta_0 + T_0 \cos(\omega t)$ .
- Interpréter cette forme de solution. Déterminer la relation liant  $k$  et  $\omega$ .  
En déduire l'expression correspondante de la solution réelle  $T(z, t) = \text{Re}[T(z, t)]$ .
- Calculer la profondeur  $z_e$  à partir de laquelle les oscillations annuelles de température sont réduites à 1% de leur intensité en surface. Que peut-on dire de la température dans le tunnel routier de Fréjus ? Pour les roches granitiques constituant le Fréjus on donne  $\rho_s = 2,65 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $c_s = 8,50 \times 10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  et  $\kappa = 3,00 \text{ SI}$ .
- Que peut-on dire des variations quotidiennes de la température à la profondeur  $z_e$  ?  
En terme de filtrage fréquentiel, comment se comporte le sol ?

## 1.2 Température d'origine géophysique

La température moyenne de  $30^\circ\text{C}$  relevée dans le tunnel de Fréjus peut être expliquée par un modèle géothermique simple de la croûte terrestre. On considère qu'au niveau des Alpes, l'épaisseur de la croûte terrestre continentale est  $L_c = 45,0 \text{ km}$ . Les roches granitiques qui constituent une partie des Alpes contiennent des éléments radioactifs comme l'uranium, le thorium et le potassium. La chaleur produite par ces éléments radioactifs est directement proportionnelle à leur concentration

Dans les modèles couramment utilisés cette concentration décroît exponentiellement avec la profondeur, de sorte que la puissance volumique dégagée peut s'écrire  $P = P_0 e^{-z/H}$  avec  $H = 10,0 \text{ km}$ . On prendra  $P_0 = 2,50 \mu\text{W.m}^{-3}$ . La croûte terrestre repose sur le manteau terrestre, à la fois plus dense et plus chaud que la croûte. On admet enfin qu'au niveau de l'interface  $\mathcal{I}_{c/m}$  entre la croûte et le manteau ce dernier génère un flux surfacique constant  $\vec{j}_m = -j_m \hat{e}_z$  avec  $j_m = 35,0 \text{ mW.m}^{-2}$ .

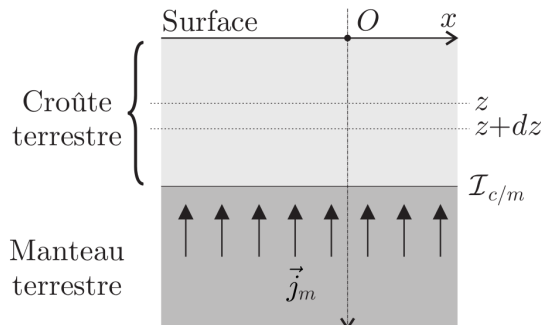


FIGURE 3 – Modèle géophysique

- Effectuer, *en régime stationnaire*, le bilan thermique dans une tranche de croûte terrestre de surface  $S$ , comprise entre  $z$  et  $z + dz$ .
- En déduire la température  $T(z)$  en fonction de :  $H$ ,  $L_c$ ,  $\mathcal{P}$ ,  $j_m$ ,  $\kappa$  et  $\theta_0 = 0^\circ\text{C}$  la température moyenne de surface en  $z = 0$ .
- Exprimer le flux thermique total  $\vec{j}_S = j_S \hat{e}_z$  au niveau de la surface en  $z = 0$ .
- Comparer les deux termes proportionnels à  $z$  et simplifier l'expression de  $T(z)$ . Calculer la température au centre du tunnel de Fréjus ( $z_F = 1,70 \text{ km}$ ).

## 1.3 Prise en compte du relief

On suppose maintenant que la température à la surface plane  $z = 0$  possède une dépendance spatiale en  $x$  que l'on modélise par la relation  $T(x, z = 0) = T_s + T_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$ . Pour étudier l'effet du relief sur la température dans le tunnel de Fréjus on prendra  $\lambda = 10,0 \text{ km}$ .

- Justifier la prise en compte des effets de la variation spatiale de la température.

2. On suppose pour cette question qu'il n'y a pas de source d'énergie thermique dans la roche. Donner sans démonstration l'équation différentielle satisfaite par  $T(x, z)$  en régime stationnaire. En cherchant la solution sous la forme d'une fonction à variables séparées, déterminer la solution  $T(x, z)$  qui respecte la condition aux limites  $T(x, z = 0)$  et qui demeure finie lorsque  $z \rightarrow +\infty$ .

Indication : on pourra considérer la fonction  $\theta : (x, z) \rightarrow (T(x, z) - T_s) = T_1 \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)g(z)$  avec  $g$  une fonction à déterminer.

3. Toujours pour une surface plane d'équation  $z = 0$ , en utilisant la linéarité de l'équation satisfaite par la température, déterminer  $T(x, z)$  en considérant les sources internes d'énergie thermique.

## 2 Alimentation d'un moteur à courant continu

Un véhicule, motorisé par une machine à courant continu (M.C.C.), est alimenté par une source de tension constante  $U = 400$  V, par l'intermédiaire d'un hacheur série, de rapport cyclique  $\alpha$  et de période de hachage  $T$  (Cf. figure 3).

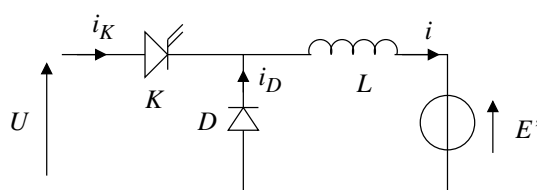


FIGURE 3 – Schéma électrique du hacheur série

La M.C.C. est considérée, dans cette partie, comme parfaite, on néglige sa résistance  $R$ . Son modèle se ramène ainsi à une inductance  $L$  en série avec la f.c.e.m.  $E'$ . La f.c.e.m.  $E'$  est proportionnelle à la vitesse ; de plus pour  $\Omega_1 = 3,0 \times 10^3$  tr/min, on a  $E'_1 = 276$  V.

La commande du transistor  $K$  est la suivante :

- sur l'intervalle  $[0, \alpha T[$ , le transistor  $K$  est passant ;
- sur l'intervalle  $[\alpha T, T[$ , le transistor  $K$  est bloqué.

Dans les mêmes conditions de frottement, on a relevé les deux diagrammes de la figure 4. L'un des deux est obtenu lorsque le véhicule roule sur le plat, l'autre lorsqu'il aborde une montée.

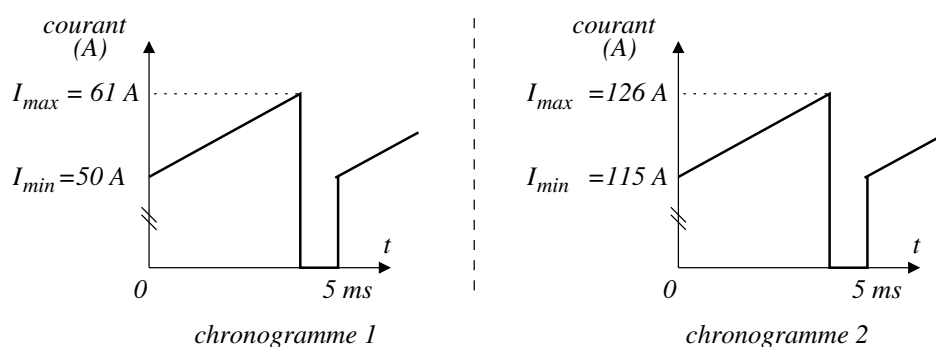


FIGURE 4 – Chronogrammes

1. Quel chronogramme correspond au fonctionnement en montée ?
2. Parmi les courants  $i_K$ ,  $i_D$  et  $i$ , quel est celui représenté sur les chronogrammes ? Reproduire le chronogramme 1 et représenter les deux autres courants en expliquant la méthode.
3. Quelle est la fréquence de hachage ? Que vaut approximativement le rapport cyclique  $\alpha$  ?
4. Écrire l'équation différentielle reliant  $i$ ,  $U$  et  $E'$  sur l'intervalle  $[0, \alpha T[$ . En déduire l'ondulation du courant  $\Delta i = I_{max} - I_{min}$  en fonction de  $L$ ,  $E'$ ,  $U$ ,  $\alpha$  et  $T$ .

5. Écrire l'équation différentielle reliant  $i$  et  $E'$  sur l'intervalle  $[\alpha T, T[$ . En déduire une autre expression de l'ondulation du courant  $\Delta i = I_{max} - I_{min}$  en fonction de  $L$ ,  $E'$ ,  $\alpha$  et  $T$ .
6. D'après les deux relations précédentes, déterminer la relation entre  $E'$ ,  $\alpha$ , et  $U$ . Quelle est approximativement la vitesse de rotation de la M.C.C. au cours des deux derniers essais correspondant aux chronogrammes précédents ?
7. Retrouver à l'aide des chronogrammes précédents la valeur de l'inductance  $L$ .

### 3 L'argent en solution aqueuse

À  $T = 298$  K on a :

→ **Produits de solubilité des solides** :

$\text{AgCl}_{(s)}$	$\text{AgSCN}_{(s)}$	$\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$	$\text{AgCN}_{(s)}$
$K_{S1} = 10^{-9,80}$	$K_{S2} = 10^{-12}$	$K_{S3} = 10^{-38,0}$	$K_{S4} = 10^{-15,9}$

→ **Constantes de formation  $\beta$  des complexes** :

$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$	$\log(\beta) = 2,90$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$\log(\beta_2) = 21,1$

→ **Produit ionique de l'eau** :  $K_e = 1,00 \times 10^{-14}$

→  **$pK_A$  des couples acide-base** :  $\text{HCN}/\text{CN}^-$   $pK_A = 9,30$

→ **Potentiels standard d'oxydo-réduction  $E^\circ$**  :

$\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$
$E_1^\circ = +0,800$ V	$E_2^\circ = +1,23$ V	$E_3^\circ = 0,00$ V

→ **Masse molaire du chlore** :  $M = 35,5$  g.mol<sup>-1</sup>.

#### 3.1 Dosage des ions chlorure de la poudre de lait par la méthode de Charpentier-Volhard

Cette méthode a pour but de déterminer la concentration des ions chlorure dans le lait. Il s'agit d'un dosage indirect qui utilise les ions argent  $\text{Ag}^+$ . Certains constituants du lait peuvent réagir avec les ions  $\text{Ag}^+$  et ainsi fausser le dosage. C'est pourquoi on réalise un traitement préalable du lait (minéralisation) qui ne sera pas décrit dans cette partie.

Le principe de la méthode de Charpentier-Volhard est le suivant :

**Première étape** — Réaction des ions chlorure présents dans le lait avec un excès d'ions  $\text{Ag}^+$  pour former un précipité blanc de chlorure d'argent  $\text{AgCl}_{(s)}$ .

**Deuxième étape** — Dosage de l'excès d'ions  $\text{Ag}^+$  par une solution de thiocyanate d'ammonium de formule  $(\text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{SCN}^-_{(aq)})$  pour former un précipité blanc de thiocyanate d'argent  $\text{AgSCN}_{(s)}$ .

**Troisième étape** — Repérage de la fin de précipitation de  $\text{AgSCN}_{(s)}$  grâce à l'utilisation d'un indicateur coloré, assimilé à  $\text{Fe}^{3+}$ , qui forme, avec l'excès d'ions thiocyanate  $\text{SCN}^-$ , un complexe de formule  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ . Le milieu prend alors une teinte « rose saumon ».

#### Protocole

On dissout une masse  $m = 6,33$  g de poudre de lait dans  $V_S = 100$  mL d'eau tiède. On ajoute  $V_1 = 50$  mL de solution de nitrate d'argent à la concentration  $C_{\text{Ag}^+} = 5,00 \times 10^{-2}$  mol · L<sup>-1</sup> puis on procède à la minéralisation.

Le milieu est rendu acide par ajout de  $V_2 = 10$  mL d'acide nitrique.

On prélève  $V_0 = 50$  mL de la solution précédente, on ajoute 1 mL de solution saturée d'alun ferrique ammoniacal (indicateur coloré assimilé à  $\text{Fe}^{3+}$ ) et on dose par une solution de thiocyanate d'ammonium à la concentration  $C_{\text{SCN}^-} = 2,50 \times 10^{-2}$  mol · L<sup>-1</sup>. La couleur rose saumon apparaît pour un volume  $V_{eq} = 20$  mL de thiocyanate d'ammonium versé.

1. Écrire les équations des réactions intervenant dans les trois étapes de cette méthode.
2. La méthode de Charpentier-Volhard nécessite un milieu fortement acide. Justifier.

- La coloration « rose saumon » est perceptible lorsque la concentration du complexe est égale à  $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . En considérant que la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  est sensiblement constante et égale à  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , calculer la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  à l'apparition de la couleur « rose saumon ». Cette méthode vous paraît-elle précise ?
- Calculer la quantité d'ions argent restant dans le prélèvement de volume  $V_0 = 50 \text{ mL}$ , puis la quantité d'ions chlorure présente initialement dans la masse  $m = 6,33 \text{ g}$  de poudre de lait. En déduire la teneur en chlorure, exprimée en gramme d'ions chlorure pour 100 g de poudre de lait. L'étiquette indique une quantité de 505 mg de  $\text{Cl}^-$  dans 100 g de poudre de lait. Conclure.

### 3.2 Diagramme E-pH

Étudions ici le système eau-argent-cyanure à l'aide des diagrammes E-pH.

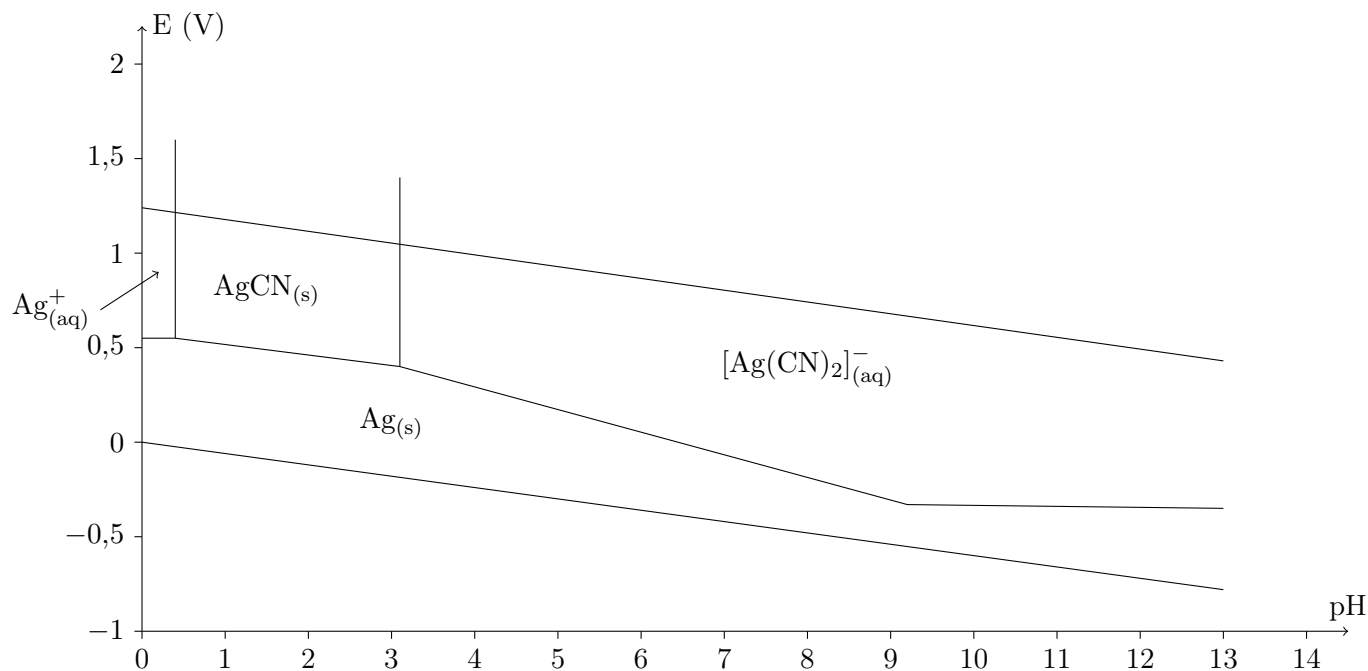


FIGURE 5 – Diagramme E-pH de l'argent en milieu cyanuré

On donne sur la figure 5 le diagramme E-pH de l'argent en présence de cyanure et pour les conventions de tracé suivantes :  $C_{\text{Ag}^+} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $C_{\text{CN}^-} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$C_{\text{Ag}^+}$  représente la concentration totale en Ag(I), argent au degré d'oxydation (I) sous toutes ses formes, en solution et  $C_{\text{CN}^-}$  la concentration totale en cyanure, sous toutes ses formes, en solution.

On a superposé le diagramme E-pH de l'eau à celui de l'argent.

- Tracer sur un axe de pH un diagramme de prédominance des espèces  $\text{HCN}$  et  $\text{CN}^-$  en solution aqueuse.
- On cherche à justifier l'allure du diagramme E-pH de l'argent en milieu cyanuré. On part d'une solution très acide d'ions  $\text{Ag}^+$  et on augmente progressivement le pH. On note  $\text{pH}_1$  le pH à partir duquel le précipité de cyanure d'argent  $\text{AgCN}_{(s)}$  apparaît et  $\text{pH}_2$  le pH à partir duquel le précipité disparaît. On cherche à retrouver, par le calcul, les valeurs de  $\text{pH}_1$  et  $\text{pH}_2$  du diagramme E-pH donné figure 5.

Le précipité apparaît pour une valeur de  $\text{pH}_1$  telle que  $0 < \text{pH}_1 < 1$ . En utilisant le diagramme de prédominance de la première question, écrire la réaction de précipitation du cyanure d'argent. Exprimer littéralement la constante d'équilibre de cette réaction en fonction de  $K_A$  et  $K_{S4}$  puis calculer numériquement sa valeur.

En déduire  $\text{pH}_1$ .

- Le précipité disparaît pour une valeur de  $\text{pH}_2$  telle que  $3 < \text{pH}_2 < 4$ . Sous quelle forme majoritaire se trouve Ag(I) dans la solution ? Écrire l'équation de dissolution du précipité en faisant intervenir les espèces

majoritairement présentes. Exprimer littéralement la constante d'équilibre de cette réaction en fonction de  $K_A$ ,  $K_{S4}$  et  $\beta_2$  puis calculer numériquement sa valeur.

4. Écrire l'équation de conservation de matière du cyanure en ne considérant que les espèces majoritaires à  $\text{pH}_2$ . Déterminer l'expression littérale de  $\text{pH}_2$  en fonction de  $K_{S4}$ ,  $\beta_2$ ,  $K_A$ ,  $C_{\text{Ag}^+}$  et  $C_{\text{CN}^-}$  puis calculer la valeur de  $\text{pH}_2$ . Vérifier la concordance avec le diagramme.
5. On s'intéresse maintenant au potentiel du système  $\text{Ag(I)}/\text{Ag(0)}$ . On considère les 4 domaines de  $\text{pH}$  suivants :  $\text{pH} \leq \text{pH}_1$ ,  $\text{pH}_1 \leq \text{pH} \leq \text{pH}_2$ ,  $\text{pH}_2 \leq \text{pH} \leq \text{pK}_A$ ,  $\text{pK}_A \leq \text{pH}$ .

On considère le domaine où  $\text{pH} \leq \text{pH}_1$ . Écrire la demi-équation électronique correspondant au système  $\text{Ag(I)}/\text{Ag(0)}$ . Exprimer la relation de Nernst correspondante puis calculer le potentiel redox du couple. Vérifier la concordance avec le diagramme.

6. On considère ensuite le domaine où  $\text{pH}_1 \leq \text{pH} \leq \text{pH}_2$ . Écrire la demi-équation électronique en considérant les espèces cyanurées qui prédominent dans ce domaine. Déterminer la pente de la frontière.
7. On considère le domaine où  $\text{pH}_2 \leq \text{pH} \leq \text{pK}_A$ . Répondre aux mêmes questions qu'à la question précédente.
8. Pour  $\text{pH} > \text{pK}_A$ , donner les espèces prédominantes puis écrire la demi-équation électronique. En déduire la valeur de la pente.
9. On a superposé les diagrammes E-pH de l'argent et de l'eau. On s'intéresse à l'oxydation de l'argent par le dioxygène en milieu cyanuré basique à  $\text{pH} > 9,3$ .

Écrire l'équation de la réaction correspondante. Comment la superposition des diagrammes E-pH nous permet-elle de prévoir si la réaction est thermodynamiquement favorisée ?