

**Partie I - Tirage d'une cheminée**

**I.A-** On considère l'axe des  $z$  comme vertical ascendant. L'écoulement du gaz parfait est permanent, incompressible, non visqueux. La circulation de l'équation d'Euler le long d'une ligne de courant (relation de Bernoulli) d'un point situé à la base de la cheminée ( $P_{\text{bas}}, v = 0, z = 0$ ) à un point situé au sommet de la cheminée ( $P_{\text{haut}} = P_{\text{bas}} - \Delta P, v_e, z = h$ ) donne :  $\Delta P = \mu \frac{v_e^2}{2} + \mu gh$  d'où l'on tire l'expression :

$$v_e = \sqrt{2\left(\frac{\Delta P}{\mu} - gh\right)}$$

**I.B-** L'équilibre de l'air extérieur s'écrit :  $\frac{dP}{dz} = -\mu_{\text{air}}g$ . Par ailleurs, l'équation d'état des gaz parfaits donne :  $PM_{\text{air}} = \mu_{\text{air}}RT_0$ . En combinant ces deux relations, il vient  $\frac{dP}{P} = -\frac{gM_{\text{air}}}{RT_0}dz$ . Après intégration, on obtient la formule de nivellement barométrique :

$$P(z) = P_{\text{sol}} \exp\left(-\frac{gM_{\text{air}}z}{RT_0}\right)$$

**I.C- Application numérique**

I.C.1)  $M_{\text{gaz}} = 0,72M_{\text{air}} + 0,12M_{\text{eau}} + 0,16M_{\text{CO}_2} = 30 \text{ g/mol}$

Il faut faire une hypothèse supplémentaire pour pouvoir poursuivre les calculs : supposons que la pression au sol est la même dans la cheminée et à l'extérieur. Alors,  $\Delta P = P_{\text{sol}} - P(h) = 362 \text{ Pa}$

$\mu = \frac{PM_{\text{gaz}}}{RT_i}$  Comme  $\Delta P \ll P_{\text{sol}}$ , on peut donc considérer que  $\mu = \frac{P_{\text{sol}}M_{\text{gaz}}}{RT_i} = 0,76 \text{ kg/m}^3$ . Finalement,

$$v_e = 19 \text{ m/s}$$

I.C.2) Il faut tenir compte de la viscosité du gaz.

I.C.3) Par définition du débit volumique,  $Dv = \pi \frac{d^2}{4} v_e \Leftrightarrow d = \sqrt{\frac{4Dv}{\pi v_e}} = 1,4 \text{ m}$

**Partie II – Evolution du panache émis par une cheminée isolée**

**II.A-**

II.A.1) S'exercent sur une particule de gaz : son poids, la résultante des forces de pression (poussée d'Archimède). L'équation du mouvement est :  $\mu \frac{d^2z}{dt^2} = \mu_{\text{air}}g - \mu g = -\Delta\mu g$ .

Multiplions chaque membre par  $dz = \frac{dz}{dt} dt$  et intégrons entre le sommet de la cheminée ( $v_e, h$ ) et le point culminant du panache ( $v = 0, H_{\max}$ ) :  $-\mu \frac{v_e^2}{2} = -\Delta\mu g(H_{\max} - h)$  d'où

$$H_{\max} = \frac{\mu v_e^2}{2\Delta\mu g} + h = 240 \text{ m}$$

II.A.2) L'élargissement du panache peut être expliqué par la conservation du débit (la vitesse diminue, donc la surface augmente), les turbulences, la diffusion particulaire, le vent...

[K] = L

II.A.3) La hauteur réellement atteinte sera plus petite à cause des phénomènes de dissipation d'énergie (viscosité).

## II.B-

II.B.1) On a toujours  $\frac{dP}{dz} = -\mu_{\text{air}}g$  et  $PM_{\text{air}} = \mu_{\text{air}}RT(z)$  d'où  $\frac{dP}{P} = -\frac{gM_{\text{air}}}{R} \frac{dz}{T_{\text{sol}} - Az}$ . Après intégration,

$$P = P_{\text{sol}} \left( 1 - \frac{Az}{T_{\text{sol}}} \right)^{\frac{M_{\text{air}}g}{AR}}$$

ce qui fournit en réutilisant l'équation d'état des gaz parfaits :

$$\mu_{\text{air}} = \mu_{\text{sol}} \left( 1 - \frac{Az}{T_{\text{sol}}} \right)^{\frac{M_{\text{air}}g}{AR} - 1}$$

II.B.2) En considérant les projections des forces sur un axe vertical ascendant,  $\pi(z) = \mu_{\text{air}}Vg$ .

II.B.3) L'équilibre de la goutte s'écrit :  $F + \pi(z) - mg = 0$ . D'où  $F = (m - \mu_{\text{air}}V)g$ .

II.B.4) L'équation du mouvement de la gouttelette est (on suppose la force F constante lors des petits mouvements de la goutte) :  $m\delta\ddot{z} = -mg + \pi(z + \delta z) + F = \pi(z + \delta z) - \pi(z) = Vg \frac{d\mu_{\text{air}}}{dz} \delta z$

Le retour à l'altitude z (alors position d'équilibre) n'est possible que si  $\frac{d\mu_{\text{air}}}{dz} < 0$ .

Comme  $\frac{d\mu_{\text{air}}}{\mu_{\text{air}}} = \left( \frac{M_{\text{air}}g}{AR} - 1 \right) \frac{dT}{dz} \frac{dz}{T_{\text{sol}}} = \left( \frac{M_{\text{air}}g}{AR} - 1 \right) \frac{-A}{T_{\text{sol}}} dz$ , la condition à réaliser est  $\frac{M_{\text{air}}g}{AR} - 1 > 0$ , soit

$$A < A_{\text{seuil}} = \frac{M_{\text{air}}g}{R} = 34.10^{-3} \text{ K/m}$$

II.B.5) Les mouvements de l'eau peuvent être considérés assez rapides pour que les échanges de chaleur n'aient pas le temps de se faire, mais assez lents pour que les transformations soient quasistatiques.

II.B.6) La dérivée logarithmique de l'équation d'état des gaz parfaits donne  $\frac{dP}{P} = \frac{d\mu_{\text{air}}}{\mu_{\text{air}}} + \frac{dT}{T}$ , soit

$$\frac{d\mu_{\text{air}}}{dz} = \frac{\mu_{\text{air}}}{P} \frac{dP}{dz} - \frac{\mu_{\text{air}}}{T} \frac{dT}{dz}. \text{ Or (II.B.1), } \frac{dP}{dz} = -\mu_{\text{air}} g, \text{ d'où } \boxed{\frac{d\mu_{\text{air}}}{dz} = -\frac{\mu_{\text{air}}^2 g}{P} - \frac{\mu_{\text{air}}}{T} \frac{dT}{dz}}.$$

La goutte n'est pas accélérée si  $\frac{1}{\mu_{\text{air}}} \frac{d\mu_{\text{air}}}{dz} + \frac{\mu_{\text{air}} g}{\gamma P} = 0$ , ce qui revient à  $A = \boxed{A_{\text{eq}} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} A_{\text{seuil}} = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ K/m}}$ .

II.B.7) Dans le premier cas,  $A = A_{\text{eq}}$ , l'équilibre mécanique des gouttes est indifférent : seule la diffusion est responsable de l'élargissement du panache. Dans le second cas,  $A > A_{\text{eq}}$ , il y a équilibre mécanique instable des gouttes, le panache est beaucoup plus élargi. Dans le troisième cas,  $A < 0 < A_{\text{eq}}$ , il y a équilibre mécanique stable des gouttes ; les gouttes, dispersées par la diffusion, sont ramenées à leur altitude d'équilibre ; le panache reste étroit.

### Partie III – Dispersion des polluants

III.A- Voir cours :  $\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div}(-D \nabla c) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}}$

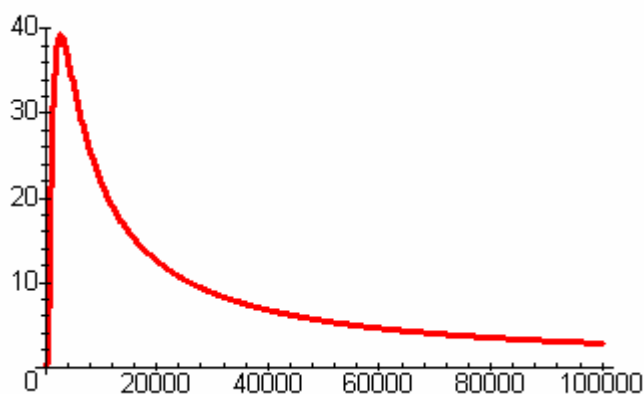
III.B- Les reliefs disymétrisent l'écoulement au voisinage du sol. La diffusion est désormais anisotrope.

III.C- Les composantes du vecteur densité de courants de particules deviennent :  $j_x = -D_x \frac{\partial c}{\partial x} + Uc$  (on tient compte de la diffusion et de la convection),  $j_y = -D_y \frac{\partial c}{\partial y}$  et  $j_z = -D_z \frac{\partial c}{\partial z}$ . L'équation de conservation de

la matière reste valable,  $\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div}(\vec{j})$ . En supposant que la convection l'emporte sur la diffusion dans la direction du vent ( $|-D_x \frac{\partial c}{\partial x}| \ll Uc$ ), on trouve l'équation demandée.

III.D-

III.D.1)



Tracé de la courbe  $c(x, 0, 0)$  en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $x$  est en m).

$$\text{III.D.2) } \frac{dc(x, 0, 0)}{c(x, 0, 0)} = -\frac{dx}{x} + \frac{H_{\text{ef}}^2 U}{4D_z} \frac{dx}{x^2}$$

La valeur maximale est donc atteinte en

$$x_0 = \frac{H_{\text{ef}}^2 U}{4D_z} = 2,7 \text{ km} \quad \text{et elle vaut}$$

$$\boxed{c(x_0, 0, 0) = \frac{q_m}{2\pi\sqrt{D_x D_y}} \frac{4D_z}{H_{\text{ef}}^2 U} \frac{1}{e} = 39,3 \mu\text{g}/\text{m}^3}$$

La hauteur  $H_{\text{ef}}$  est donc insuffisante. Il faut une hauteur minimale  $\boxed{H_{\text{ef min}} = \sqrt{\frac{39,3}{36,7}} c(x_0, 0, 0) = 186 \text{ m}}$ .

III.D.3) Diminuer les émissions de polluants.

## *Partie IV – Corrosion « sèche » d'un métal*

### IV.A- Etude thermodynamique

IV.A.1) Le diagramme d'Ellingham est le tracé de la courbe représentative de  $\Delta_r G^\circ$ , enthalpie libre standard de réaction, en fonction de la température thermodynamique T. La courbe est tracée en faisant l'hypothèse d'Ellingham, c'est-à-dire en supposant  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  indépendantes de la température. On obtient une courbe affine par morceaux.

Pour une réaction d'oxydation faisant intervenir  $O_2$  et des phases condensées,  $\Delta_r G^\circ = RT \ln\left(\frac{P_{O_2,eq}}{P^\circ}\right)$ . On considère alors que l'on trace la courbe  $\Delta_r G^\circ(T)$  dans le plan  $(T, RT \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right))$ .

IV.A.2) métal<sub>(cr)</sub> +  $O_2$ (g) = oxyde<sub>(cr)</sub>

Dans ce cas, l'affinité chimique A vaut  $A = -\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right)$ . La réaction d'oxydation est totale et irréversible si  $A > 0 \Leftrightarrow \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ < RT \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right)$ , ce qui correspond, pour une valeur donnée de la pression en  $O_2$ , à une gamme de valeur de la température définie par  $\Delta_r H^\circ < T \left( R \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right) + \Delta_r S^\circ \right)$ .

$\Delta_r S^\circ$  est négative pour la réaction envisagée (seul le gaz, réactif ici, y contribue). Si la pression n'est pas trop différente de  $P^\circ$ , alors  $R \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right) + \Delta_r S^\circ < 0$  et la condition devient  $T > T_L$ , où  $T_L = \frac{\Delta_r H^\circ}{R \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right) + \Delta_r S^\circ}$

est la température limite de corrosion.

IV.A.3)  $4Cu(s) + O_2(g) = 2Cu_2O(s) \quad \Delta_r G^\circ_1 = -346 + 0,152 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$

$2Cu(s) + O_2(g) = 2CuO(s) \quad \Delta_r G^\circ_2 = -324 + 0,186 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$

IV.A.4)

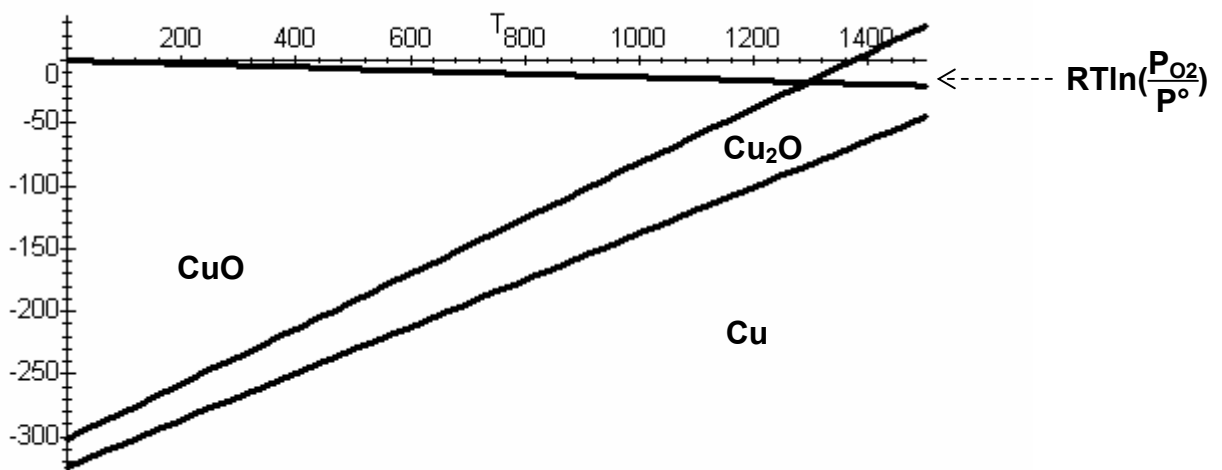
a)  $Cu_2O \leftrightarrow Cu + CuO$

b)  $\Delta_r G^\circ_3 = 11,1 + 0,017 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$

c) La réaction ne fait intervenir que des solides d'activités 1.  $A_3 = -\Delta_r G^\circ_3 + RT \ln(1) < 0, \forall T$

La dismutation n'est pas possible thermodynamiquement.  $Cu_2O$  est stable.

IV.A.5)





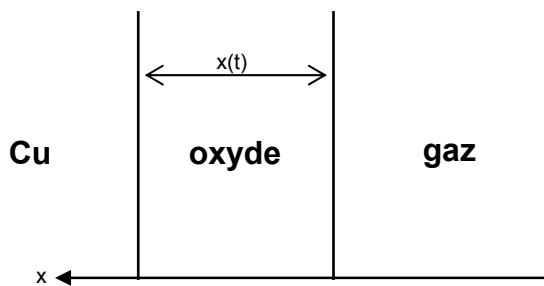
b) A  $T = 800 \text{ K}$ , l'espèce stable est  $\text{CuO}$  d'après le diagramme.  $\text{Cu}$  est donc oxydé en  $\text{CuO}$ .

c) Il s'agit de déterminer la température  $T$  d'intersection entre  $RT \ln\left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}\right) = RT \ln(0,2)$  et  $\Delta_r G^\circ_2(T)$  (voir courbes). Numériquement, on trouve  $T = 1294 \text{ K}$ .

#### IV.B- Etude d'un modèle simple de la cinétique de corrosion

Remarque : l'énoncé veut sans doute dire que la couche d'oxyde est perméable à l'oxygène (et non au cuivre).

IV.B.1)



$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_1 - C_0}{x(t)}$$

$$dN = SD \frac{dC}{dx} dt = SD \frac{C_0 - C_1}{x(t)} dt$$

$$\text{IV.B.2) } kC_1 = \frac{dN}{dt} = SD \frac{C_0 - C_1}{x(t)}$$

IV.B.3)  $dx S \rho = dNM$

IV.B.4) On a finalement  $\frac{dx}{dt} = \frac{M}{\rho S} \frac{dN}{dt} = \frac{MD}{\rho} \frac{C_0 - C_1}{x(t)}$ . D'où  $x \frac{dx}{dt} = \frac{MD}{\rho} \left( C_0 - \frac{SD C_0}{SD + kx} \right)$  et

$$(SD + kx) \frac{dx}{dt} = \frac{MD}{\rho} C_0 k \quad \text{soit enfin} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{MDC_0 k}{\rho} \frac{1}{SD + kx}$$

L'énoncé suggère d'écrire  $\frac{dx}{dt}$  sous la forme  $\frac{C_0}{\frac{1}{k'} + \frac{x}{D'}}$ . On voit alors que  $k' = \frac{Mk}{S\rho}$  et  $D' = \frac{MD}{\rho}$ .

IV.B.5) Cette relation  $D' \frac{dx}{dt} + k' x \frac{dx}{dt} = k' D' C_0$  s'intègre en  $D' x + k' \frac{x^2}{2} = k' D' C_0 t$  (à  $t = 0, x = 0$ ).

IV.B.6) Au début de la réaction,  $k'x \ll D'$ ,  $x \ll k' C_0 t$ , la réaction chimique impose sa vitesse à la cinétique de corrosion.

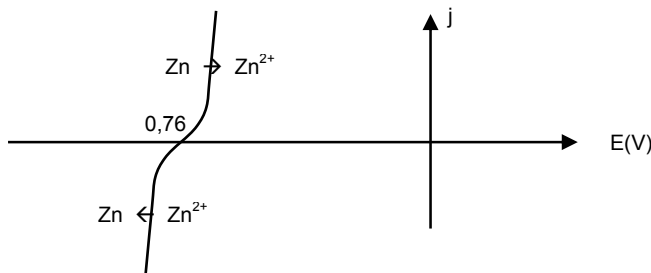
Bien plus tard, pour  $k'x \gg D'$ ,  $x \ll \sqrt{2D' C_0 t}$ , la diffusion constitue l'étape limitante.

IV.B.7) Il n'y a aucune raison pour que les deux concentrations soient égales. Il y a sûrement un équilibre chimique :  $K = \frac{[\text{O}_{\text{gazeux}}]}{[\text{O}_{\text{adsorbés}}]}$

## Partie V – Corrosion en phase aqueuse : aspects cinétiques

### V.A- Corrosion uniforme du zinc en milieu acide

V.A.1)



Avec  $[Zn^{2+}] = 1 \text{ mol/L}$ ,

$E(Zn^{2+}/Zn) = E^\circ$

V.A.2) Le mécanisme microscopique de la réaction dépend du métal, ce qui se traduit au niveau des électrodes par la présence de surtensions.



Avec  $E^\circ(H^+/H_2) = 0 \text{ V} > E^\circ(Zn^{2+}/Zn)$ , la réaction est thermodynamiquement favorisée.

V.A.4)

a)  $i_a = S_a j_a = -i_c = -S_c j_c$  Comme les surfaces sont égales, les densités de courant sont opposées.

b) Lors de la corrosion naturelle,  $j_{corr} = j_a = -j_c$  et  $E_a = E_c$ . La résolution du système donne :

$$j_{corr} = 1,79 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2 \text{ et } E = -0,486 \text{ V.}$$

c) La réaction met en jeu 2 électrons. Ecrivons la masse de Zn impliquée par unité de temps :

$$\frac{S j_{corr} M_{Zn}}{2F} = \rho_{Zn} S v_{corr} \Rightarrow v_{corr} = \frac{j_{corr} M_{Zn}}{2F \rho_{Zn}} = 2683 \text{ } \mu\text{m/an}$$

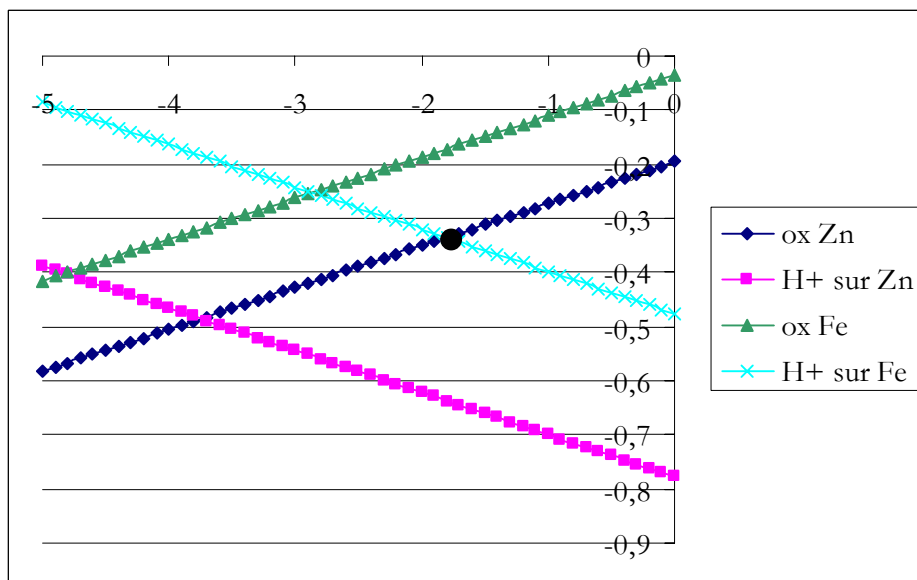
### V.B- Comparaison de la corrosion du zinc et du fer

V.B.1) D'après la hiérarchie des potentiels, le zinc est corrodé.

V.B.2)  $j_{corr}(Fe) = 13,6 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$  L'étude cinétique montre que la densité de courant de corrosion du fer est bien supérieure à celle du zinc (contrairement à ce qu'aurait pu laisser croire l'étude thermodynamique).

### V.C- Corrosion du fer en contact électrique avec un autre métal

V.C.1)



V.C.2) Il y a manifestement une erreur d'énoncé ; il est plus probable qu'il s'agisse de zinc et non de cuivre.

La réaction qui a lieu est celle qui correspond à la densité de courant la plus intense (point noir sur la courbe) : oxydation du zinc et réduction de  $H^+$  sur le fer. Le calcul des coordonnées du point d'intersection donne  $j_{\text{corr}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ . Le zinc se comporte en anode sacrificielle. On peut remarquer que  $j_{\text{corr}}$  est beaucoup plus intense que dans le cas du fer seul.

V.C.3) Le rapport des surfaces donne :  $1000j_c = -j_a$ . On trouve alors  $j_{\text{corr}} = 4,51 \cdot 10^{-2} \text{ A.cm}^{-2}$ . La corrosion est beaucoup plus rapide, ce qui constitue un danger (apparition d'une fuite dans la canalisation).