

## Concours Blanc Physique-Chimie

Contrôle 1008  
Phy/Ch II  
PSI

I.A.1) La solution de l'équation différentielle est :  $c_r(t) = c(0)e^{-\lambda t}$ .

I.A.2) Par définition de T on a :  $\frac{c_r(0)}{2} = c(0)e^{-\lambda T}$  soit :  $T = \frac{\ln 2}{\lambda}$ .

I.A.3) On note  $c_5(t)$  la concentration en  $^{235}\text{U}$  et  $c_8(t)$  celle en  $^{238}\text{U}$ . Au moment de la création de la Terre, on avait :  $c_8(0) = c_5(0) = c_0$ .

$$\text{De nos jours, on a : } \frac{c_8(t)}{c_5(t)} = \frac{c_0 e^{-\frac{\ln 2}{T_8} t}}{c_0 e^{-\frac{\ln 2}{T_5} t}} = \frac{993}{7} \text{ soit : } t = \frac{\ln\left(\frac{993}{7}\right)}{\ln 2 \left(\frac{1}{T_5} - \frac{1}{T_8}\right)}$$

On obtient  $t = 5,910^9$  ans soit environ six milliards d'années...

I.A.4) Un gramme contient  $\frac{1}{235}$  moles d'atomes de  $^{235}\text{U}$  et peut fournir l'énergie :

$$E = 200 \cdot 10^6 \times 1,610^{-19} \times 6,0210^{23} \times \frac{1}{235} = 8,210^{10} \text{ J soit } E \approx 82\,000 \text{ MJ.}$$

I.A.5) Il faut brûler  $\frac{E}{E_{\text{Combustion}}}$  moles d'octane (essence) soit une masse :  $\frac{E M_{\text{C}_8\text{H}_{18}}}{E_{\text{Combustion}}}$ .

Numériquement, et après avoir corrigé l'erreur de l'énoncé, on obtient 1,9 tonnes.

I.B.1) D'après le schéma bloc, on a :  $c = \frac{k_2}{1 + \tau_2 p} c^* = \frac{k_2}{1 + \tau_2 p} k_1 c$  ou :  $(1 - k + \tau_2 p)c = 0$  qui

correspond à l'équation différentielle :  $(1 - k)c + \tau_2 \frac{dc}{dt} = 0$  ou :  $\frac{dc}{dt} + \frac{1 - k}{\tau_2} c = 0$ .

I.B.2) Pour que le système soit stable, il faut que les coefficients de l'équation différentielle soient de même signe soit ici :  $k < 1$ . On a donc  $k_c = 1$ . La stabilité implique que la concentration en neutrons tend vers zéro à l'infini donc que la réaction ne peut pas être entretenue.

I.B.3) On a maintenant :  $c = \frac{k_2}{1 + \tau_2 p} c^* - m = \frac{k}{1 + \tau_2 p} c - m$  soit :  $(1 - k + \tau_2 p)c = -m(1 + \tau_2 p)$

$$\text{d'où : } H(p) = \frac{c}{m} = -\frac{1 + \tau_2 p}{1 - k + \tau_2 p}$$

I.B.4) L'équation différentielle correspondant à  $H(p)$  est :  $(1 - k)c + \tau_2 \frac{dc}{dt} = -m - \tau_2 \frac{dm}{dt}$ .

Avec  $m = m_0 = \text{cte}$  constant, elle devient bien :  $(1 - k)c + \tau_2 \frac{dc}{dt} = -m_0$ .

Sa solution est de la forme :  $c(t) = -\frac{m_0}{1-k} + Ae^{-\frac{(1-k)t}{\tau_2}}$  où la constante A est déterminée par la

condition initiale  $c(0) = c_0$ , ce qui conduit à :  $c(t) = -\frac{m_0}{1-k} + \left(c_0 + \frac{m_0}{1-k}\right)e^{-\frac{(1-k)t}{\tau_2}}$ .

I.B.5) Si  $k > 1$ , le terme exponentiel tend vers l'infini avec le signe de  $\left(c_0 + \frac{m_0}{1-k}\right)$ . La valeur critique de  $m_0$  est donc :  $m_c = (k-1)c_0$ .

I.B.6) Dans le cas (a) il y a une modération trop grande, la concentration en neutrons diminue, et la réaction s'arrête quand elle s'annule (les valeurs négatives de concentration n'ont pas de sens physique).

I.B.7) Dans le cas (b), la modération est trop faible, la réaction en chaîne s'emballe.

I.B.8) La « constante de temps » du réacteur vaut  $\left|\frac{\tau_2}{1-k}\right| = 0,1\text{s}$ , donc l'emballement ou l'extinction du réacteur peut se produire en quelques dixièmes de seconde, temps inférieur au temps nécessaire pour modifier  $m$  ( $\tau_3 = 1\text{s}$ ) : il est donc impossible de réagir pour contrôler le réacteur.

I.B.9) Le schéma bloc conduit à :  $c = k_2 c^* - m$  et  $c^* = k_1 c \left(\frac{\beta}{1+\tau_4 p} + 1 - \beta\right)$  d'où :

$c = kc \left(\frac{\beta}{1+\tau_4 p} + 1 - \beta\right) - m$  soit :  $-(1-k + (1-k+k\beta)\tau_4 p)c = m(1+\tau_4 p)$  ou :

$$T(p) = \frac{1 + \tau_4 p}{k - 1 + (k - 1 - k\beta)\tau_4 p}$$

I.B.10) En écrivant  $T(p) = \frac{1}{k-1} \frac{1 + \tau_4 p}{1 + \left(\frac{k-1-k\beta}{k-1}\right)\tau_4 p}$ , on constate que la nouvelle constante de

temps est :  $\left|\frac{k-1-k\beta}{k-1}\right| \tau_4 = 66\text{s}$ . Cette fois elle est suffisamment grande devant  $\tau_3$  pour pouvoir modifier  $m$  et assurer un fonctionnement optimal du réacteur.

I.B.11) Lorsque la teneur en  $^{235}\text{U}$  diminue, il y a moins de capture de neutrons lents, donc leur concentration  $c_0$  augmente. Comme  $m_c = (k-1)c_0$  doit rester constant,  $k$  diminue et se rapproche de 1, ce qui fait augmenter à l'excès la constante de temps précédente : le réacteur n'est plus pilotable.

I.C.1) Le nombre d'oxydation de l'azote N dans  $\text{NO}_2$  est IV et dans  $\text{NO}_3^-$  il est de V. La première réaction, dans laquelle l'azote change de nombre d'oxydation (V dans  $\text{HNO}_3$  et IV dans  $\text{NO}_2$ ), est donc une réaction d'oxydoréduction.

I.C.2) Dans  $UO_2(NO_3)_2 = UO_2^{2+} + 2NO_3^-$ , l'uranium a pour nombre d'oxydation VI et dans  $Pu(NO_3)_4 = Pu^{4+} + 4NO_3^-$ , le plutonium a pour nombre d'oxydation IV.

I.C.3) Le coefficient de partage s'écrit :  $D_p = \frac{[Pu_{(org)}]_1}{[Pu_{(aq)}]_1}$  et la conservation du nombre de moles de plutonium :  $V_{A_0} [Pu_{(aq)}]_0 = V_{A_1} [Pu_{(aq)}]_1 + V_{O_1} [Pu_{(org)}]_1$ . On en déduit :

$$V_{A_0} [Pu_{(aq)}]_0 = (V_{A_1} + V_{O_1} D_p) [Pu_{(aq)}]_1 \text{ ou : } [Pu_{(aq)}]_1 = [Pu_{(aq)}]_0 \frac{V_{A_0}}{V_{A_1} + V_{O_1} D_p}.$$

Le plutonium ayant ici un nombre d'oxydation pair, on a  $D_p = 10^2$  soit :

$$[Pu_{(aq)}]_1 = \frac{[Pu_{(aq)}]_0}{1001} \approx 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

I.C.4) La nouvelle opération conduit encore à une division de la concentration par mille soit :

$$[Pu_{(aq)}]_2 \approx 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}.$$

I.C.5) Les actinides mineurs ont un nombre d'oxydation impairs, donc un coefficient de partage faible. Il en est de même pour les produits de fission. Ces espèces restent donc dans la phase aqueuse.

I.C.6) La réaction d'oxydoréduction rend impair le nombre d'oxydation du plutonium, qui est donc plus soluble dans la phase aqueuse. Cette opération permet de séparer le plutonium, qui se trouve dans  $A_4$  de l'uranium, qui reste dans  $O_4$ .

II.A.1)  $\vec{j}_T$  est le vecteur densité de courant thermique, sa norme s'exprime en  $W.m^{-2}$ .

II.A.2) La chaleur qui pénètre dans la tranche de cylindre comprise entre  $x$  et  $x+dx$  entre les instants  $t$  et  $t+dt$  vaut :

$$\delta Q = j_T(x, t) S dt - j_T(x + dx, t) S dt$$

L'enthalpie de cette tranche, de capacité calorifique :  $C = \rho_a S dx c_a$ , varie de :

$$dH = \rho_a S dx c_a (T(x, t + dt) - T(x, t)).$$

D'après le premier principe de la thermodynamique et en supposant la pression constante on peut écrire :  $dH = \delta Q$  soit :

$$j_T(x, t) S dt - j_T(x + dx, t) S dt = \rho_a S dx c_a (T(x, t + dt) - T(x, t)) \text{ soit :}$$

$$\frac{j_T(x, t) - j_T(x + dx, t)}{dx} = \rho_a c_a \frac{T(x, t + dt) - T(x, t)}{dt} \text{ ou : } -\frac{\partial j_T}{\partial x}(x, t) = \rho_a c_a \frac{\partial T}{\partial t}(x, t).$$

En utilisant la loi de Fourier :  $\vec{j}_T = -K_a \overline{\text{grad} T}$  qui s'écrit ici :  $j_T = -K_a \frac{\partial T}{\partial x}$  on obtient

$$\text{l'équation de la chaleur : } \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x, t) = \frac{\rho_a c_a}{K_a} \frac{\partial T}{\partial t}(x, t).$$

II.A.3) En écrivant l'équation précédente sous la forme classique :  $D_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t}$  on constate

$$\text{que : } D_T = \frac{K_a}{\rho_a c_a}.$$

II.A.4) Lorsque l'on remplace  $t$  par  $-t$  dans l'équation on obtient :  $D_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -\frac{\partial T}{\partial t}$ .  
 L'équation de la chaleur n'est pas invariante par renversement du temps, ce qui montre bien que la diffusion thermique est un phénomène irréversible.

II.A.5) La condition initiale  $T(x,0) = T_0$  suppose uniforme la température du sol avant l'enfouissement des déchets.

La condition en surface  $T(\ell, t) = T_0$  suppose que la surface du sol est en équilibre thermique avec l'atmosphère de température moyenne  $T_0$ .

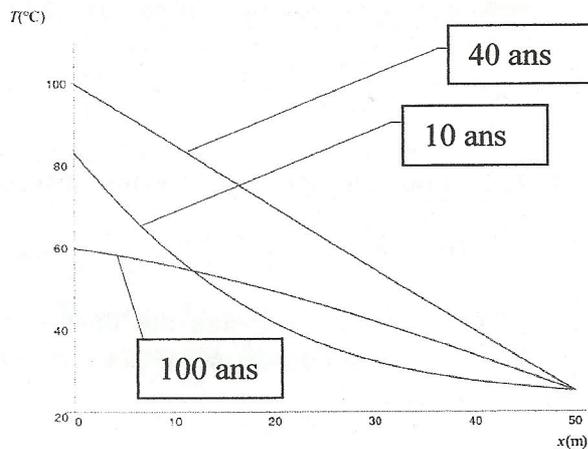
La puissance totale dégagée par les  $N$  colis vaut  $Np(t)$ , elle est évacuée de façon symétrique à moitié vers le bas et à moitié vers le haut, ce

qui conduit à :  $j_T(0,t)S = \frac{1}{2}Np(t)$ , ou d'après

la loi de Fourier, à :  $-K_a \frac{\partial T}{\partial x}(0,t)S = \frac{1}{2}Np(t)$ , qui est la troisième condition.

II.A.6) La condition :  $\frac{\partial T}{\partial x}(0,t) = -\frac{Np_0}{2K_a S} e^{-\frac{t}{\tau}}$

montre que la valeur absolue de la pente à l'origine est une fonction décroissante du temps. On en déduit le diagramme ci-contre :



II.A.7) Sur le diagramme précédent, la courbe « 40 ans » est pratiquement une droite de pente

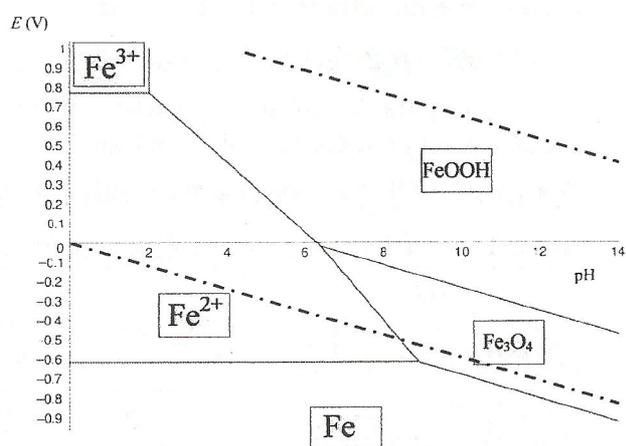
$\alpha = -\frac{100-25}{50} = -1,5 \text{ K.m}^{-1}$ . La condition  $\alpha = \frac{\partial T}{\partial x}(0,t) = -\frac{Np_0}{2K_a S} e^{-\frac{t}{\tau}}$  permet alors

d'obtenir la surface :  $S = -\frac{Np_0}{2K_a \alpha} e^{-\frac{t}{\tau}} = \frac{36000 \times 10^3 \times e^{-\frac{40}{43}}}{2 \times 1,5 \times 1,5} = 3,2 \times 10^6 \text{ m}^2$  ou  $S = 3,2 \text{ km}^2$ .

II.A.8) En attendant 30 ans de plus, la puissance initiales des colis sera divisée par  $\frac{30}{43}$

$e^{43} = 2,0$ , et donc la surface nécessaire au stockage aussi. On aura  $S = 1,6 \text{ km}^2$

II.B.1) En plaçant les espèces de bas en haut par nombre d'oxydation croissant et en plaçant à gauche les ions libres  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  prédominant en milieu acide, on obtient le diagramme ci-contre :



II.B.2) Le fer possède un numéro atomique  $Z = 26$ , on en déduit sa configuration électronique,  $\text{Fe} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ , celle de  $\text{Fe}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^0$  et celle de  $\text{Fe}^{3+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^0$ .

II.B.3) A la demi-équation  $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$  est associée l'enthalpie libre standard de réaction:  $\Delta_1 G^\circ = -2\mathcal{F} E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ , qui s'écrit, à l'aide de la loi de Hess :  $\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ_{\text{Fe}} - \Delta_f G^\circ_{\text{Fe}^{2+}}$ .

Comme le fer est dans son état standard de référence de l'élément on a :  $\Delta_f G^\circ_{\text{Fe}} = 0$  soit

finalement : 
$$E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = \frac{\Delta_f G^\circ_{\text{Fe}^{2+}}}{2\mathcal{F}} = -0,44 \text{ V}$$

II.B.4) Le potentiel sur la frontière entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}$  est donné par la formule de Nernst:

$$E^F = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C^\circ}$$
 et la condition :  $[\text{Fe}^{2+}] = C_R$ . On lit sur le diagramme :

$$E^F = -0,62 \text{ V}$$
 d'où :  $-0,62 = -0,44 + 0,03 \log \frac{C_R}{C^\circ}$  ou :  $C_R = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .

II.B.5) La demi équation s'écrit :  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e^- = 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Le potentiel frontière

vaut donc : 
$$E_F = E^\circ_{\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{C^\circ{}^3 h^8}{C_R^3} = E^\circ_{\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{2+}} - 0,09 \log \frac{C_R}{C^\circ} - 0,24\text{pH}.$$

Numériquement :  $E_F = 1,52 - 0,24\text{pH}$  La pente est donc de  $-0,24\text{V / unité de pH}$ .

II.B.6) Le point cherché se situe à l'intersection de la droite précédente et de la droite  $E = -0,62 \text{ V}$ . On a donc :  $1,52 - 0,24\text{pH} = -0,62$  soit  $\text{pH} = 8,9$ .

II.B.7) Les frontières du diagramme potentiel-pH de l'eau correspondent aux couples :

\*  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$  d'équation :  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$  de frontière :  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^F = 1,23 - 0,06\text{pH}$

\*  $\text{H}^+ / \text{H}_2$  d'équation :  $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$  de frontière :  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^F = 0,00 - 0,06\text{pH}$ .

Les frontières sont représentées en tirets-points sur la figure de l'annexe 2.

II.B.8) D'après le diagramme potentiel-pH, le seul produit solide qui puisse coexister avec l'oxygène est  $\text{FeOOH}$ .  $\text{FeOOH}$  est donc le produit de corrosion.

II.B.9) A un pH voisin de 8 et un potentiel de  $-0,3 \text{ V}$ , le produit de corrosion est  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Les deux demi-équations sont : 
$$\begin{cases} 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2 & \times 4 \\ \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8e^- = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} & \times (-1) \end{cases}$$
 conduisant

à l'équation bilan :  $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$  correspondant à l'échange de 8 moles d'électrons pour 3 moles de fer oxydées.

II.B.10) La constante de vitesse est de la forme :  $k(T) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$ . D'après l'énoncé on a :

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = 2 = \frac{e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$
 d'où : 
$$E_a = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln 2 = 11,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

II.B.11) La vitesse de corrosion s'écrit :  $v = \frac{de}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{V}{S} \right) = \frac{d}{dt} \left( \frac{m}{\rho_{\text{Fe}} S} \right) = \frac{d}{dt} \left( \frac{n M_{\text{Fe}}}{\rho_{\text{Fe}} S} \right)$ .

D'après le 9) il faut 8 moles d'électron pour oxyder 3 moles de fer donc :  $n = \frac{3}{8} \frac{q}{\mathcal{F}}$  d'où :

$$v = \frac{d}{dt} \left( \frac{\frac{3}{8} \frac{q}{\mathcal{F}} M_{\text{Fe}}}{\rho_{\text{Fe}} S} \right) = \frac{3 M_{\text{Fe}}}{8 \rho_{\text{Fe}} \mathcal{F}} \frac{1}{S} \frac{dq}{dt} \quad \text{ou :} \quad v = \frac{3 M_{\text{Fe}}}{8 \rho_{\text{Fe}} \mathcal{F}} j_s = 5,710^{-14} \text{ m.s}^{-1}$$

Le temps nécessaire pour corroder le colis est  $\frac{e}{v} = 8,8 \cdot 10^{11} \text{ s}$  soit **28000 ans**.

II.B.12) Deux moles d'électrons produisent une mole de dihydrogène d'où :

$$\frac{1}{S} \frac{dV_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{RT}{SP} \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{RT}{SP} \frac{d\left(\frac{q}{2\mathcal{F}}\right)}{dt} = \frac{RT}{2\mathcal{F}PS} \frac{dq}{dt} = \frac{RT}{2\mathcal{F}P} j_s \quad \text{soit :} \quad \frac{1}{S} \frac{dV_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{RT}{2\mathcal{F}P} j_s$$

Numériquement on obtient **8,1 L.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>**.

II.B.13) Une accumulation de dihydrogène à pH = 8 conduit à la limite du domaine du fer : la réaction d'oxydation y est thermodynamiquement défavorisée.

II.B.14) Le facteur de gonflement vaut :  $f = \frac{V_{\text{FeO}}}{V_{\text{Fe}}} = \frac{M_{\text{FeO}} \rho_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}} \rho_{\text{FeO}}} = 1,68$ . Un tel gonflement peut déformer voire fissurer les colis, et laisser fuir les produits de fission.

II.B.15) Au point de charge nulle, il y a autant d'anions que de cations soit :  $[ \equiv \text{FeOH}_2^+ ] = [ \equiv \text{FeO}_2^- ]$ . Les constantes d'acidité s'écrivent :

$$K_{a1} = \frac{h [ \equiv \text{FeOH} ]}{[ \equiv \text{FeOH}_2^+ ]} \quad \text{et} \quad K_{a2} = \frac{h [ \equiv \text{FeO}_2^- ]}{[ \equiv \text{FeOH} ]} \quad \text{d'où :} \quad K_{a1} K_{a2} = \frac{[ \equiv \text{FeO}_2^- ]}{[ \equiv \text{FeOH}_2^+ ]} h^2 = h^2 \quad \text{soit, en}$$

prenant le cologarithme décimal :  $\text{pH}_N = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$ .

II.B.16) Pour  $\text{pH} < \text{pH}_N$  on a  $[ \equiv \text{FeOH}_2^+ ] > [ \equiv \text{FeO}_2^- ]$ , la surface porte donc des cations et sera susceptible de fixer des anions.

A l'inverse pour  $\text{pH} > \text{pH}_N$ , on a  $[ \equiv \text{FeOH}_2^+ ] < [ \equiv \text{FeO}_2^- ]$  la surface porte donc des anions et sera susceptible de fixer des cations.

II.B.17) Le point de charge nulle (pH=6) de la magnétite est inférieur à celui imposé par l'argile au milieu (pH=8). La surface du récipient est donc capable de fixer des cations, comme  $\text{Am}^{3+}$  et  $\text{Cm}^{3+}$ .

II.C.1) A l'instant t, la tranche d'argile contient une quantité de matière (nombre de moles)  $c_t(x, t) S dx$  de l'espèce considérée et à l'instant t+dt, la quantité :  $c_t(x, t+dt) S dx$ .

La différence est due à l'apport d'espèces par la section x :  $j_c(x, t) S dt$  et au départ d'espèces par la section x+dx :  $-j_c(x+dx, t) S dt$ , d'où le bilan :

$$c_t(x, t+dt) S dx - c_t(x, t) S dx = -j_c(x+dx, t) S dt + j_c(x, t) S dt \quad \text{soit :}$$

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} = \frac{c_t(x, t+dt) - c_t(x, t)}{dt} = \frac{-j_c(x+dx, t) + j_c(x, t)}{dx} = -\frac{\partial j_c}{\partial x}$$

En utilisant la loi de Fick :  $j_c(x, t) = -D \frac{\partial c}{\partial x}$  et la définition de  $K_s$   $c_t = (1 + K_s)c$  on a :

$$(1 + K_s) \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \text{ soit : } \boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}} \text{ avec } \boxed{D' = \frac{D}{1 + K_s}}$$

II.C.2) En régime permanent  $\frac{\partial c_0}{\partial t} = 0$ , donc :  $0 = \frac{\partial^2 c_0}{\partial x^2} = \frac{d^2 c_0}{dx^2}$  dont la solution est de la forme :  $c_0(x) = \alpha x + \beta$ .

Les conditions aux limites imposent :  $\begin{cases} c_0(0) = \beta = C_0 \\ c_0(\ell) = \alpha \ell + \beta = 0 \end{cases}$  d'où :  $\boxed{c_0(x) = C_0 \left(1 - \frac{x}{\ell}\right)}$ .

II.C.3) Comme  $\frac{\partial c_0}{\partial t} = 0$  et  $0 = \frac{\partial^2 c_0}{\partial x^2} = \frac{d^2 c_0}{dx^2}$ ,  $c'(x, t) = c(x, t) - c_0(x)$  obéit à la même équation  $\frac{\partial c'}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2}$  que  $c(x, t)$ .

Seules changent les conditions aux limites qui sont  $c'(0, t) = c'(\ell, t) = 0$ .

II.C.4) L'équation précédente s'écrit ici :  $f(x) \frac{dg}{dt}(t) = D' g(t) \frac{d^2 f}{dx^2}(x)$  soit :

$\frac{1}{g(t)} \frac{dg}{dt}(t) = \frac{D'}{f(x)} \frac{d^2 f}{dx^2}(x)$ . Il s'agit d'une égalité entre une fonction de  $t$  et une fonction de  $x$ , qui ne peut être vérifiée que si ces deux fonctions sont égales à une même constante, homogène à l'inverse d'un temps et notée  $-\frac{1}{\tau}$ .

On a donc :  $\frac{1}{g(t)} \frac{dg}{dt}(t) = -\frac{1}{\tau}$  soit :  $\frac{dg}{dt}(t) + \frac{1}{\tau} g(t) = 0$ , équation différentielle homogène

donc la solution est  $\boxed{g(t) = A e^{-\frac{t}{\tau}}}$ . La diffusion tendant vers un régime permanent, il faut que  $g(t)$  s'annule à l'infini, ce qui impose  $\tau > 0$ .

II.C.5) On a :  $\frac{D'}{f(x)} \frac{d^2 f}{dx^2}(x) = -\frac{1}{\tau}$  soit :  $\frac{d^2 f}{dx^2}(x) + \frac{1}{D' \tau} f(x) = 0$  dont la solution est

sinusoïdale, de la forme :  $\boxed{f(x) = \alpha \sin\left(\frac{1}{\sqrt{D' \tau}} x\right) + \beta \cos\left(\frac{1}{\sqrt{D' \tau}} x\right)}$ . Les conditions aux

limites imposent  $f(0) = \beta = 0$  et  $f(\ell) = \alpha \sin\left(\frac{\ell}{\sqrt{D' \tau}}\right) = 0$  soit :  $\frac{\ell}{\sqrt{D' \tau}} = n\pi$  avec  $n$  entier

positif. On en déduit que  $\tau$  ne peut prendre que les valeurs discrètes :  $\tau_n = \frac{\ell^2}{n^2 \pi^2 D'}$  avec

$\tau_1 = \frac{\ell^2}{\pi^2 D}$ . Une fonction  $f(x)g(t) = A_n e^{-\frac{t}{\tau_n}} \sin\left(\frac{x}{\sqrt{D\tau_n}}\right) = A_n e^{-\frac{t}{\tau_n}} \sin\left(\frac{n\pi x}{\ell}\right)$  est donc solution de l'équation de la diffusion.

II.C.6) La fonction  $c_0(x)$  est une solution de l'équation de la diffusion d'après le II.C.2), et les termes en  $e^{-\frac{t}{\tau_n}} \sin\left(\frac{n\pi x}{\ell}\right)$  sont aussi solution d'après le II.C.5). L'équation de la diffusion

est linéaire donc la combinaison linéaire :  $c(x,t) = c_0(x) - \frac{2C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{\ell}\right) e^{-\frac{t}{\tau_n}}$  est solution. Il faut vérifier qu'elle obéit aux conditions aux limites. Les termes en sinus s'annulent en  $x=0$  et  $x=\ell$ , donc  $\begin{cases} c(0,t) = c_0(0) = C_0 \\ c(\ell,t) = c_0(\ell) = 0 \end{cases}$  : les conditions aux limites spatiales sont respectées.

Initialement on a :  $c(0,t) = c_0(x) - \frac{2C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{\ell}\right) = c_0(x) - c_0^*(x) = 0$  puisque  $c_0^*(x)$  et  $c_0(x)$  coïncident sur l'intervalle  $]0, \ell[$ . La condition initiale est donc aussi vérifiée et on peut affirmer que  $c(x,t)$  est solution du problème de diffusion.

II.C.7) D'après la loi de Fick et la définition de  $j_c$ , on a :  $\phi(\ell,t) = S j_c(\ell,t) = -SD \frac{\partial c}{\partial x}(\ell,t)$

soit :  $\phi(\ell,t) = -SD \left( \frac{dc_0}{dx}(\ell) - \frac{2C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \frac{n\pi}{\ell} \cos\left(\frac{n\pi \ell}{\ell}\right) e^{-\frac{t}{\tau_n}} \right)$  ou :

$$\phi(\ell,t) = -SD \left( -\frac{C_0}{\ell} - \frac{2C_0}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-\frac{t}{\tau_n}} \right) \text{ ou } \boxed{\phi(\ell,t) = \frac{SDC_0}{\ell} \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-\frac{t}{\tau_n}} \right)}$$

II.C.8) La quantité de matière évacuée vaut :

$$N(t) = \int_0^t \phi(\ell,t) dt = \frac{SDC_0}{\ell} \int_0^t \left( 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-\frac{t}{\tau_n}} \right) dt = \frac{SDC_0}{\ell} \left( \int_0^t dt + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \int_0^t e^{-\frac{t}{\tau_n}} dt \right)$$

$$\text{ou : } N(t) = \frac{SDC_0}{\ell} \left( t + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left[ -\tau_n e^{-\frac{t}{\tau_n}} \right]_0^t \right) = \frac{SDC_0}{\ell} \left( t + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \tau_n \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_n}} \right) \right), \text{ en}$$

$$\text{tenant compte de } \tau_n = \frac{\tau_1}{n^2}, \text{ on a : } \boxed{N(t) = \frac{SDC_0}{\ell} \left( t + 2\tau_1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \left( 1 - e^{-\frac{n^2 t}{\tau_1}} \right) \right)}$$

II.C.9) Pour  $t \gg \tau_1$ , on peut négliger les termes exponentiels et il

$$\text{reste : } N(t) = \frac{SDC_0}{\ell} \left( t + 2\tau_1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \right) \text{ soit : } \boxed{N(t) = \frac{SDC_0}{\ell} \left( t - \frac{\pi^2 \tau_1}{6} \right)}.$$

On reconnaît l'équation d'une droite de pente  $\frac{SDC_0}{\ell}$  ce qui permet de déterminer D, coupant

l'axe des abscisses en  $\frac{\pi^2 \tau_1}{6}$  ce qui permet de déterminer  $\tau_1$  puis  $D' = \frac{\ell^2}{\pi^2 \tau_1}$ .

II.C.10) On mesure une pente :  $\frac{0,002}{40} \text{ mol.jour}^{-1}$ , on en déduit :  $\boxed{D = 9,6 \cdot 10^{11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$

L'asymptote coupe l'axe des temps pour  $t_0 = 20$  jours ; on en déduit  $\boxed{D' = 2,4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$ .

La relation  $1 + K_s = \frac{D}{D'}$  conduit à  $\boxed{K_s \approx 40}$ .

II.C.11) Si x est une distance caractéristique et T le temps associé on a, en ordre de grandeur :

$D' = \frac{x^2}{T}$  soit  $T = 10^{15} \text{ s}$  ou 30 millions d'années. En l'absence de sorption, on remplace D' par D et le temps est divisé par 40 soit 0,75 millions d'année, beaucoup plus court...