

Première partie

Blindage électromagnétique

A Préliminaire

A.1 conductivité d'un métal

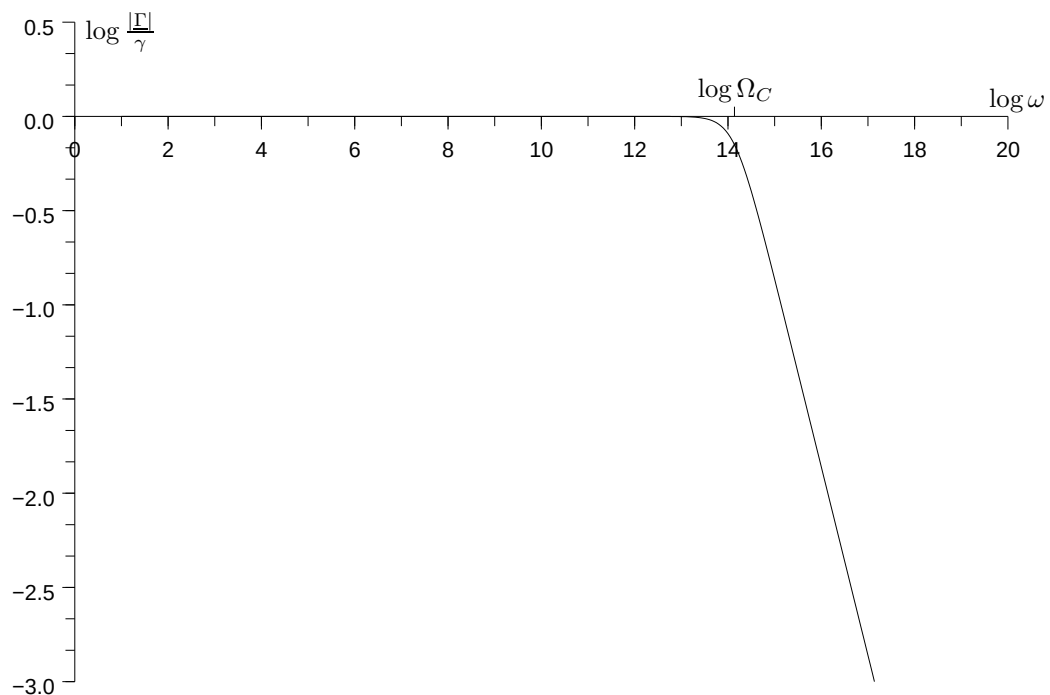
A.1.1 conductivité statique

- a. Dans un conducteur $\vec{j} = \gamma \vec{E}$. Donc si $\vec{E}$ existe dans le conducteur, il doit aussi exister un courant : pour soumettre les porteurs de charge d'un métal à un champ électrique il faut faire passer un courant dans ce conducteur.
- b. L'électron n'est soumis qu'à la force électrique et à la force de frottement (son poids est négligeable). La relation fondamentale de la dynamique conduit alors à $m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E}_0 - \frac{m}{\tau} \vec{v}$. On a donc $\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{1}{\tau} \vec{v} = \frac{-e}{m} \vec{E}_0$.
- c. La solution de cette équation différentielle est de la forme $\vec{v} = \vec{A} e^{-\frac{t}{\tau}} - \frac{e\tau}{m} \vec{E}_0$. Le temps caractéristique d'évolution de la vitesse est donc τ . Au bout d'un temps de quelques fois τ , la vitesse de l'électron atteint la vitesse limite $\vec{v}_0 = -\frac{e\tau}{m} \vec{E}_0$.
- d. En régime permanent établi, tous les électrons ont la même vitesse $\vec{v}_0$. Le vecteur densité de courant volumique vaut alors : $\vec{j}_0 = -en\vec{v}_0$ d'où $\vec{j} = \frac{ne^2\tau}{m} \vec{E}_0$. Comme l'intensité du courant est le flux de $\vec{j}$, le vecteur densité de courant volumique a la dimension d'un courant divisé par une surface, d'où $[j] = \text{A.m}^{-2}$.
- e. D'après l'expression précédente, on a bien $\vec{j}_0 = \gamma \vec{E}_0$ avec $\gamma = \frac{ne^2\tau}{m}$. A.N. $\gamma = 3,7.10^7 \text{ S.m}^{-1}$.

A.1.2 Conductivité dynamique

- a. Posons $\vec{v} = \vec{V} \exp(i\omega t)$. L'équation différentielle du A.1.1.b s'écrit alors : $(i\omega + \frac{1}{\tau}) \vec{V} = \frac{-e}{m} \vec{E}_0$. On a donc $\vec{V} = \frac{-e}{im\omega + \frac{m}{\tau}} \vec{E}_0$. On en déduit donc que $\vec{J} = \frac{ne^2\tau}{im\omega\tau + m} \vec{E}_0$. D'où $\underline{\Gamma} = \frac{ne^2\tau}{im\omega\tau + m}$.

Le module de $\underline{\Gamma}$ vaut : $|\underline{\Gamma}| = \frac{ne^2\tau}{\sqrt{m^2\omega^2\tau^2 + m^2}}$. $|\underline{\Gamma}|$ est une fonction strictement décroissante de ω . À basse fréquence $|\underline{\Gamma}| \approx \frac{ne^2\tau}{m} = \gamma$ et à haute fréquence $|\underline{\Gamma}| \sim \frac{ne^2}{m\omega}$.



La fréquence de coupure est obtenue quand $|\underline{\Gamma}|(\Omega_C) = \frac{1}{\sqrt{2}}\gamma$. On a donc $\boxed{\Omega_C = \frac{1}{\tau}}$.

A.N. $\boxed{\Omega_C = 1,38.10^{14} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}}$.

A.2 Effet de peau

A.2.1 Équation de Maxwell et relations de passage

- Le milieu métallique étant assimilé à du vide, les 4 équations de Maxwell s'écrivent : $\text{div } \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}$, $\text{div } \vec{B} = 0$, $\text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ et $\text{rot } \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$.
Comme le champ $\vec{E}$ est transverse $\text{div } \vec{E} = 0$. Comme $\gamma \gg \omega \varepsilon_0$, $|\vec{j}| = \gamma |\vec{E}| \gg \varepsilon_0 \left| \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right| = \varepsilon_0 \omega |\vec{E}|$ et donc $\text{rot } \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$.
- Comme on néglige le courant de déplacement devant $\vec{j}$, on se trouve dans l'AEQS.
- Comme on cherche à déterminer le vecteur densité de courant volumique, il est inutile d'envisager une modélisation des courants à l'aide de courants surfaciques. On a donc ici $\vec{j}_S = 0$ et le champ magnétique est continu.

A.2.2 Onde transmise

- D'après les équations du A.2.1.a, $\text{rot } \text{rot } \vec{E} = \text{grad } \text{div } \vec{E} - \Delta \vec{E} = \text{rot } \left(-\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) = -\frac{\partial \text{rot } \vec{B}}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{j}}{\partial t}$. On a donc $\Delta \vec{E} = \mu_0 \gamma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ et donc $\boxed{\frac{d^2 E_t}{dz^2} = \mu_0 \gamma \frac{\partial E_t}{\partial t}}$. On obtient donc $\boxed{\frac{d^2 f}{dz^2} = i\mu_0 \omega \gamma f}$.
- Les solutions de $\frac{d^2 f}{dz^2} = i\mu_0 \omega \gamma f$ sont de la forme $f(z) = Ae^{r_1 z} + Be^{r_2 z}$ avec r_1 et r_2 solution de $r^2 = i\mu_0 \omega \gamma$. D'où $r_1 = \sqrt{\frac{\mu_0 \omega \gamma}{2}}(1+i)$ et $r_2 = -\sqrt{\frac{\mu_0 \omega \gamma}{2}}(1+i)$. Posons $\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \omega \gamma}}$. On a donc $f(z) = Ae^{\frac{z}{\delta}} e^{i\frac{z}{\delta}} + Be^{-\frac{z}{\delta}} e^{-i\frac{z}{\delta}}$. On doit avoir $A = 0$ sinon $f(z) \xrightarrow{z \rightarrow \infty} \infty$.

On obtient donc bien $\boxed{\vec{E}_t(z,t) = E_{t,0} \exp\left(-\frac{z}{\delta}\right) \cos\left(\omega t - \frac{z}{\delta} + \varphi\right) \vec{u}_x}$.

δ a la dimension d'une longueur pour que $e^{\frac{z}{\delta}}$ soit un argument sans dimension. Elle correspond à la longueur caractéristique de pénétration du champ électrique dans le conducteur. A.N. $\boxed{\delta = 83 \text{ } \mu\text{m}}$.

A.2.3 Discussion

- Comme $\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \omega \gamma}}$, δ est une fonction décroissante de ω . Pour un conducteur parfait $\gamma \rightarrow \infty$ et donc $\delta = 0$.
- On a $\vec{E}_t(z,t) = E_{t,0} \exp\left(-\frac{z}{\delta} + i\omega t - i\frac{z}{\delta}\right) \vec{u}_x$ et donc $\underline{k}(\omega) = \frac{1}{\delta} + i\frac{1}{\delta}$. On a donc $\boxed{k'(\omega) = \frac{1}{\delta}}$ qui est lié à la profondeur de pénétration du champ électrique et $\boxed{k''(\omega) = \frac{1}{\delta}}$ qui est lié à la vitesse de propagation de l'onde.
- La vitesse de phase est $v_\varphi = \frac{\omega}{k} = \delta \omega$ d'où $\boxed{v_\varphi = \sqrt{\frac{2\omega}{\mu_0 \gamma}}}$. La vitesse de groupe est $v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\frac{dk}{d\omega}}$ d'où $\boxed{v_g = \sqrt{\frac{8\omega}{\mu_0 \gamma}}}$. On a donc $v_g \neq v_\varphi$. Le milieu est donc dispersif.
- Les champs électriques sont tangents à la surface, donc en $z = 0$, $E_0 + E_r = E_t$ et donc $1 + \underline{r} = \underline{t}$.
Comme $\text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$, $\vec{B}_i = -\frac{k_0}{\omega} \vec{E}_i$, $\vec{B}_r = +\frac{k_0}{\omega} \vec{E}_r$ et $\vec{B}_t = -\frac{k}{\omega} \vec{E}_t$. Les relations de passage pour le champ magnétique donnent, compte tenu de la question A.2.1.c : $(1 - \underline{r}) \frac{k_0}{\omega} = \underline{t} \frac{k}{\omega}$. On obtient alors $\underline{r} = \frac{k_0 - k}{k + k_0}$ et $\underline{t} = \frac{2k_0}{k + k_0}$. Comme l'onde incidente se propage dans le vide $k_0 = \frac{\omega}{c}$ et donc $\boxed{\underline{r} = \frac{\omega\delta - c - ic}{\omega\delta + c + ic}}$ et $\boxed{\underline{t} = \frac{2\omega\delta}{\omega\delta + c + ic}}$.
On a alors $\boxed{R = \frac{(\omega\delta - c)^2 + c^2}{(\omega\delta + c)^2 + c^2}}$.
- Comme $\omega\delta = \sqrt{\frac{2\omega}{\mu_0 \gamma}} = \sqrt{\frac{2\omega\varepsilon_0 c^2}{\gamma}} = c\sqrt{\frac{2\omega\varepsilon_0}{\gamma}}$ et donc $\omega\delta \ll c$ car $\omega\varepsilon_0 \ll \gamma$. On a donc $(\omega\delta - c)^2 \approx c(1 - 2\frac{\omega\delta}{c})$ et donc $R^2 \approx \frac{c(2 - 2\frac{\omega\delta}{c})}{c(2 + 2\frac{\omega\delta}{c})} \approx 1 - 2\frac{\omega\delta}{c}$. On a donc $P_i = P_t + P_r$ par conservation de l'énergie.
D'où $P_t = 2\frac{\omega\delta}{c} P_i = 2\frac{\omega\delta}{c} \frac{\varepsilon_0 c}{2} E_0^2$. On a donc $\boxed{P_t = \varepsilon_0 c \sqrt{\frac{2\omega\varepsilon_0}{\gamma}} E_0^2}$.

Cette puissance est totalement absorbée par le métal, et est ensuite dissipée sous forme de chaleur par effet Joule.

On a $\frac{P_i}{P_e} = 2\frac{\omega\delta}{c} \ll 1$. L'énergie pénètre donc très peu dans le métal, elle est quasiment entièrement réfléchi. Ce type de matériau est donc pertinent dans un dispositif de blindage électromagnétique.

A.3 Rappels sur le solénoïde long

A.3.1 Bobine en régime continu

- Le champ magnétique créé en tout point intérieur à un solénoïde de longueur infini est $\vec{B} = \mu_0 \frac{N}{D} I \vec{e}_z$
- Le flux de $\vec{B}$ à travers une spire du solénoïde est $\Phi = \oint \vec{B} \cdot d\vec{S} = \mu_0 \frac{N}{D} I \pi r^2$. Le flux propre est donc $\Phi_P = N\Phi = \mu_0 \frac{N^2}{D} I \pi r^2$. L'autoinductance est telle que $\phi_p = LI$ donc $L = \mu_0 \pi r^2 \frac{N^2}{D}$.
- Le flux de $\vec{B}$ à travers une spire de la seconde bobine est $\Phi = \oint \vec{B} \cdot d\vec{S} = \mu_0 \frac{N}{D} I \pi r'^2$. À travers les N' spires de cette bobine le flux est donc $\Phi_M = \mu_0 \frac{NN'}{D} I \pi r'^2$. Le coefficient d'inductance mutuelle est tel que $\Phi_M = MI$, donc $M = \mu_0 \pi r'^2 \frac{NN'}{D}$. On a donc $\alpha = NN'$.
- Dans l'AEQS les équation de Maxwell concernant le champ $\vec{B}$ sont $\text{div } \vec{B} = 0$ et $\vec{\text{rot}} \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$, i.e. les mêmes qu'en régime permanent. Les résultats ci-dessus restent donc inchangés.

A.3.2 Bobine en régime variable

- En régime sinusoïdal, la loi des mailles s'écrit, en utilisant la notation complexe: $\underline{e} - (R + R_g)\underline{i} + i\omega L\underline{i} = 0$. On a donc $\underline{i} = \frac{\underline{e}}{R + R_g + iL\omega} = \frac{E_m e^{i\omega t + \varphi_e}}{\sqrt{(R + R_g)^2 + L^2 \omega^2} e^{i\varphi}}$ avec $\varphi = \arg(R + R_g + iL\omega)$. En choisissant $\varphi_e = \arg(R + R_g + iL\omega)$, on a alors $\underline{i}(t) = \frac{E_m \cos(\omega t)}{\sqrt{(R + R_g)^2 + L^2 \omega^2}}$.
- On reconnait un pont diviseur de tension, donc: $\frac{\underline{U}_L}{\underline{E}} = \frac{iL\omega}{R + R_g + iL\omega} = \frac{i \frac{L}{R + R_g} \omega}{1 + i \frac{L}{R + R_g} \omega}$. En posant $\omega_c = \frac{R + R_g}{L}$, on obtient bien $\frac{\underline{U}_L}{\underline{E}} = \frac{i \frac{\omega_c}{1 + i \frac{\omega}{\omega_c}}}{1 + i \frac{\omega}{\omega_c}}$.
À basse fréquence $\frac{\underline{U}_L}{\underline{E}} \rightarrow 0$ et à haute fréquence $\frac{\underline{U}_L}{\underline{E}} \rightarrow 1$: le filtrage est du type passe-haut.

B Étude du blindage

B.1

On remarque que le champ électrique et le champ magnétique ne se comportent pas de la même manière:

- champ électrique: à basse et à haute fréquence, le champ électrique ne pénètre pas dans la cavité. Le champ électrique à l'intérieur de la cavité présente un maximum pour une fréquence de l'ordre de 10^6 Hz. En dessous de cette fréquence, la croissance du champ électrique est de l'ordre de 50 dB par décade; au dessus la décroissance est de l'ordre de -60 dB par décade;
- champ magnétique: le champ magnétique pénètre dans la cavité à basse fréquence, mais ne pénètre pas dans celle-ci à haute fréquence. Le champ magnétique à l'intérieur de la cavité est une fonction décroissante de la fréquence mais présente deux parties: jusqu'à environ 10^6 Hz la décroissance est inférieure à -10 dB par décade; au dessus la décroissance est de l'ordre de -60 dB par décade;

B.2

L'équation de Maxwell-Faraday s'écrit $\vec{\text{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$. En calculant le flux à travers la surface délimitée par le contour ($\mathcal{C}$) orienté dans le sens direct, on obtient: $\oint \vec{\text{rot}} \vec{E} \cdot d\vec{S} = \oint \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\oint \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cdot d\vec{S} = -\frac{\partial}{\partial t} (\oint \vec{B} \cdot d\vec{S})$.

Comme sur le contour $\vec{E}_{\text{int},v}$ est parallèle à $d\vec{l}$ et que $\vec{B}_{\text{int}}$ est uniforme à l'intérieur de la cavité, on a donc

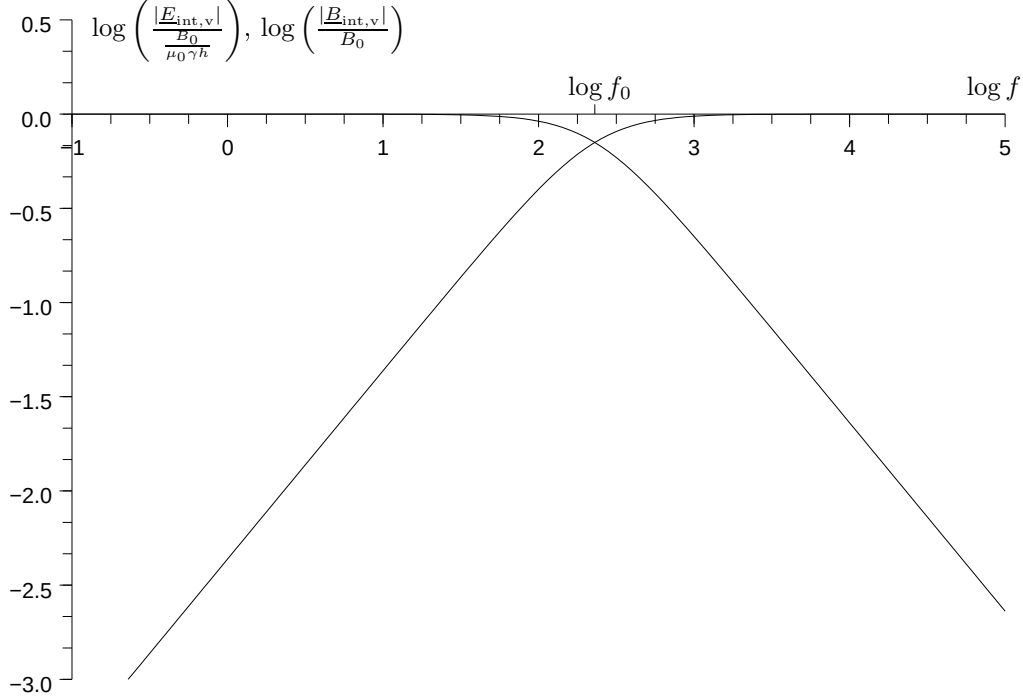
$$\oint \vec{E}_{\text{int},v} \cdot d\vec{l} + i\omega S_L \vec{B}_{\text{int}} \cdot \vec{n} = 0$$

B.3

À basse fréquence, on a $\underline{B}_{\text{int}} \approx B_0$ et $\underline{E}_{\text{int,v}} \approx -i\omega \frac{S_L}{\mathcal{L}} B_0$. On a donc un comportement voisin de celui du graphe de la figure 3 à basse fréquence.

B.4

Posons $\omega_0 = \frac{\mathcal{L}}{\mu_0 \gamma h S_L}$. On a alors $\underline{B}_{\text{int}} = B_0 \frac{1}{1-i\frac{\omega}{\omega_0}}$ et $\underline{E}_{\text{int,v}} = -\frac{B_0}{\mu_0 \gamma h} \frac{\omega}{1-i\frac{\omega}{\omega_0}}$. ω_0 est la pulsation de coupure des deux fonctions. Les graphes des deux fonctions sont les suivants :



A.N. $f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = 230 \text{ Hz}$. La fréquence ne correspond pas du tout à celle attendue.

C Expérience simple de blindage magnétique

C.1 Les expériences

C.1.1 Analyse rapide

- À basse fréquence le champ induit est très faible, comme le suggérait l'étude préliminaire. En traçant le rapport des tensions, on fait abstraction de la variation du champ induit et on met en évidence uniquement les effets du blindage. On constate alors que le blindage se comporte comme un filtre passe-bas.
- D'après l'expression de la question A.2.2.b, $\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \gamma \omega}}$ soit $\delta = 830 \text{ } \mu\text{m}$. On a donc $\delta \gg h$: l'onde électromagnétique est très peu atténuée à la fréquence de 10 kHz, l'effet de peau ne peut donc pas expliquer une telle fréquence de coupure.

C.1.2 Analyse à basse fréquence

- La tension induite dans la bobine 1 est donc $\underline{U}_1 = -M\omega \underline{i} = -\frac{M}{L} \underline{U}_L$ où $\underline{i}$ est le courant circulant dans la bobine 2 et $\underline{U}_L$ la tension à ses bornes. D'après la question A.3.2.b $\frac{\underline{U}_L}{\underline{E}} = \frac{i\frac{\omega}{\omega_c}}{1+i\frac{\omega}{\omega_c}}$ et donc $|\frac{\underline{U}_{1,A}}{\underline{E}_G}| = \frac{M}{L} \frac{\frac{\omega}{\omega_c}}{\sqrt{1+\frac{\omega^2}{\omega_c^2}}}$. Avec les expressions de M et L des question A.3.1.b et A.3.1.c, on a donc

$$|\frac{\underline{U}_{1,A}}{\underline{E}_G}| = \frac{N_1 r_1^2}{N_2 r_2^2} \frac{\frac{\omega}{\omega_c}}{\sqrt{1+\frac{\omega^2}{\omega_c^2}}}$$

- b. On a $f_c = 99$ Hz, donc $f_c \approx f_1$. On retrouve donc bien un comportement similaire à ceux de la courbe expérimentale pour la tension $U_{1,A}$.

C.1.3 Comportement aux hautes fréquences

- a. Il y a invariance par rotation autour de Oz et par translation suivant Oz . De plus, à cause de la faible épaisseur du conducteur $\vec{j}$ ne peut avoir de composantes suivant $\vec{e}_r$. Enfin comme $\vec{B}$ est porté par $\vec{e}_z$ et que $\vec{B}$ est perpendiculaire au plan de symétrie de $\vec{j}$, $\vec{j}$ est porté par $\vec{e}_\theta$. On a donc pour le conducteur $\vec{j} = \gamma E_\theta(r) \vec{e}_\theta$.

- b. L'équation de Maxwell-Faraday s'écrit $\vec{\text{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$. En calculant le flux à travers la surface délimitée par le contour circulaire d'axe Oz , de rayon $r_c + \varepsilon$ et orienté dans le sens direct, on obtient : $\oint \vec{\text{rot}} \vec{E} \cdot d\vec{S} = \oint \vec{E} \cdot d\vec{l} = 2\pi(r_c + \varepsilon) E_\theta(r_c + \varepsilon)$ et $-\oint \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cdot d\vec{S} = -\oint i\omega \vec{B}_{\text{int}} \cdot d\vec{S} \approx -\vec{B}_{\text{int}} \pi r_c^2$. On obtient donc $j \approx -\frac{i\gamma\omega}{2} r_c \underline{B}_{\text{int}}$ en considérant que $|\varepsilon| \ll r_c$.

La densité de courant surfacique est alors : $j_S = \int_0^h -\frac{i\gamma\omega}{2} r_c \underline{B}_{\text{int}} d\varepsilon = -i\frac{\gamma\omega}{2} r_c h \underline{B}_{\text{int}}$. On a donc $\alpha = \frac{\gamma r_c h}{2}$.

- c. Les relations de passage pour $\vec{B}$ conduisent à $\underline{B}_{\text{ext}} - \underline{B}_{\text{int}} = -\mu_0 j_S = i\mu_0 \alpha \omega \underline{B}_{\text{int}}$ et donc $\frac{\underline{B}_{\text{int}}}{\underline{B}_{\text{ext}}} = \frac{1}{1+i\omega\mu_0\alpha}$.

On a donc $\Omega'_C = \frac{1}{\mu_0\alpha}$.

- d. $f'_c = 5,0$ kHz

- e. Comme $\omega_c = \frac{R+R_g}{L} \ll \Omega'_C$, $L\Omega'_C \gg R+R_g$ et les résistances sont donc négligeables au voisinage de Ω'_C .

- f. Par définition du flux, on a $\Phi_2 = N_2 \pi r_c^2 \underline{B}_{\text{int}} + N_2 \pi (r_2^2 - r_c^2) \underline{B}_{\text{ext}}$, puisque dans la partie interne de rayon r_c , le champ est $\underline{B}_{\text{int}}$ et dans la partie externe ($r_c \geq r \geq r_2$) le champ est $\underline{B}_{\text{ext}}$.

- g. On a donc $\underline{U}_{1,B} = -i\omega N_1 \pi r_1^2 \underline{B}_{\text{int}}$ et $\underline{E}_G = i\omega (N_2 \pi r_c^2 \underline{B}_{\text{int}} + N_2 \pi (r_2^2 - r_c^2) \underline{B}_{\text{ext}})$. On a donc $\frac{\underline{U}_{1,B}}{\underline{E}_G} = -\frac{N_1 r_1^2}{N_2 r_c^2} \frac{\underline{B}_{\text{int}}}{\underline{B}_{\text{int}} + \frac{r_2^2 - r_c^2}{r_c^2} \underline{B}_{\text{ext}}} = -\frac{N_1 r_1^2}{N_2 r_c^2} \frac{1}{1 + \frac{r_2^2 - r_c^2}{r_c^2} \frac{\underline{B}_{\text{ext}}}{\underline{B}_{\text{int}}}}$. On a donc $\beta(r_2, r_c) = \frac{r_2^2 - r_c^2}{r_c^2}$.

- h. Comme $\frac{\underline{B}_{\text{int}}}{\underline{B}_{\text{ext}}} = \frac{1}{1+i\frac{\omega}{\Omega'_C}}$, on obtient donc $\frac{\underline{U}_{1,B}}{\underline{E}_G} = -\frac{N_1 r_1^2}{N_2 r_c^2} \frac{1}{1+\beta+i\beta\frac{\omega}{\Omega'_C}}$. On a donc $H_1 = \frac{N_1 r_1^2}{N_2 r_c^2} \frac{1}{1+\beta(r_2, r_c)}$ et

$$\omega_2 = \Omega'_C \left(1 + \frac{1}{\beta(r_2, r_c)} \right) = \Omega'_C \frac{r_2^2}{r_2^2 - r_c^2}.$$

A.N. $f_2 = 13$ kHz. On retrouve bien les fréquences de coupure de l'expérience.

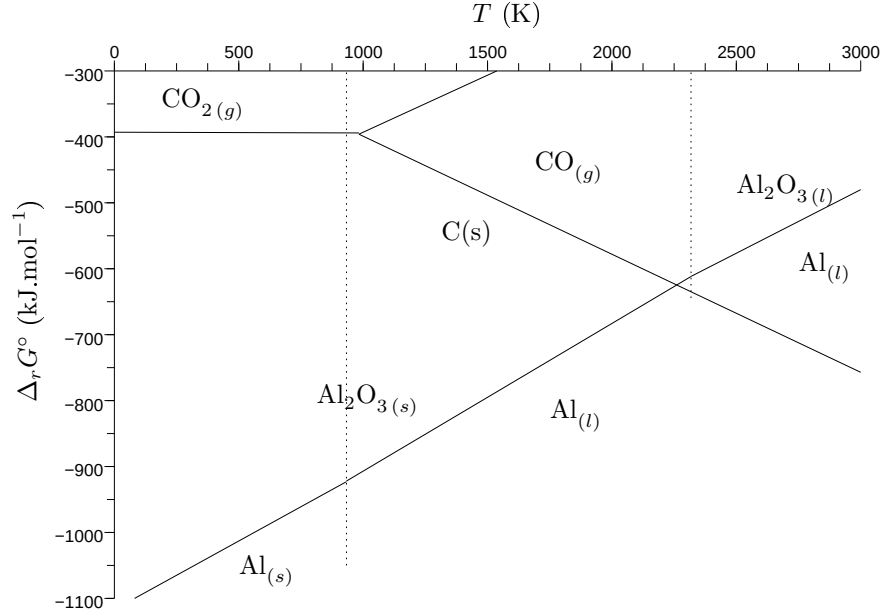
Seconde partie

Chimie de l'aluminium

D Réduction de l'alumine par le carbone

D.1 Carbothermie

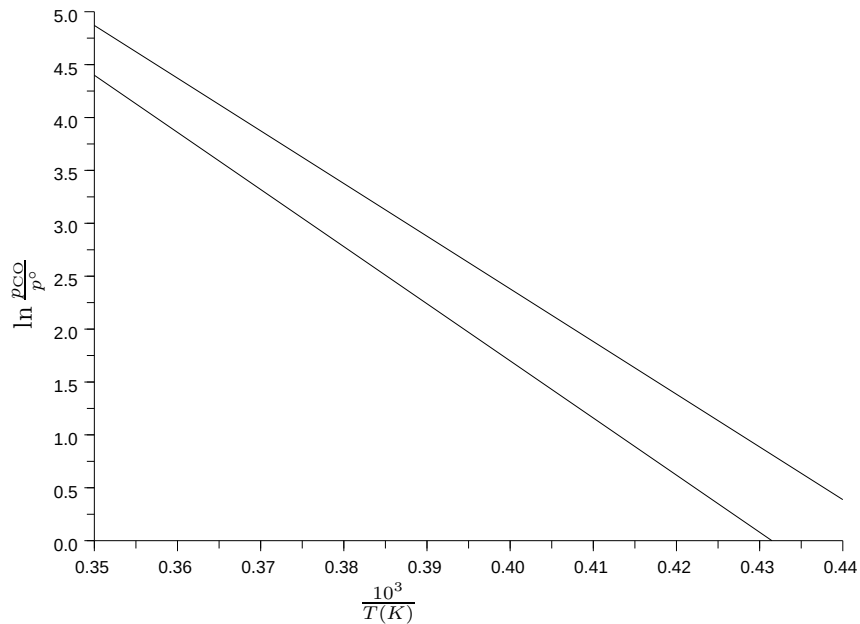
- a. Les bilans de l'action du dioxygène sur l'aluminium s'écrivent :
- si $T < 933$ K : $\frac{4}{3} \text{Al}_{(s)} + \text{O}_2 = \frac{2}{3} \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ (1) ;
 - si $933 \text{ K} < T < 2318$ K : $\frac{4}{3} \text{Al}_{(l)} + \text{O}_2 = \frac{2}{3} \text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ (2) ;
 - si $T > 2318$ K : $\frac{4}{3} \text{Al}_{(l)} + \text{O}_2 = \frac{2}{3} \text{Al}_2\text{O}_{3(l)}$ (3).
- b. Dans l'approximation d'Ellingham, les enthalpies et les entropies standards de formation sont indépendantes de la température. On a donc, comme $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ avec $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ obtenues à l'aide de la loi de Hess : $\Delta_r G_1^\circ = -1117 + 0,208T$ en kJ.mol⁻¹.
- c. Le diagramme est le suivant :



- d. La réaction de réduction du carbone sur l'oxyde d'aluminium est : $3 \text{C}_{(s)} + \text{Al}_2\text{O}_{3(l)} = 3 \text{CO}_{(g)} + 2 \text{Al}_{(l)}$ si on ne considère que la réaction conduisant effectivement à une réduction. On a alors $\Delta_r G_{\text{rm}}^\circ = -\frac{3}{2} \Delta_r G_3^\circ + \frac{3}{2} \Delta_r G_\beta^\circ = 1345 - 0,581T$.
La réaction devient possible dès que $\Delta_r G_{\text{rm}}^\circ > 0$, soit dès que $T > 2314 \text{ K}$.

D.2 Réaction parasite

- a. La constante d'équilibre pour la réaction (4) s'écrit $K_4^\circ = \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^\circ}\right)^3$, de plus, par définition, $\Delta_r G_4^\circ = -RT \ln K_4^\circ$. On a donc $\ln \frac{p_{\text{CO}}}{p^\circ} = \frac{1}{3R} \left(\Delta_r S_4^\circ - \frac{\Delta_r H_4^\circ}{T} \right)$. D'après les données, on a : $\boxed{\ln \frac{p_{\text{CO}}}{p^\circ} = 23,3 - \frac{54,0 \cdot 10^3}{T}}$.
- Pour la réaction (5), on a de même : $\ln \frac{p_{\text{CO}}}{p^\circ} = \frac{1}{6R} \left(\Delta_r S_5^\circ - \frac{\Delta_r H_5^\circ}{T} \right)$ et donc $\boxed{\ln \frac{p_{\text{CO}}}{p^\circ} = 22,3 - \frac{49,8 \cdot 10^3}{T}}$.
- b. Si $p_{\text{CO}} > p^\circ (K_4^\circ)^{1/3}$, l'affinité $\mathcal{A} = RT \ln \frac{K_4^\circ}{Q}$ est négative et la réaction se déroule donc dans le sens de disparition de CO. Donc au dessus des courbes se trouve la zone d'existence de C et Al_2O_3 et au dessous des courbes se trouve la zone d'existence de Al ou Al_4C_3 .
- c. Le diagramme est le suivant :

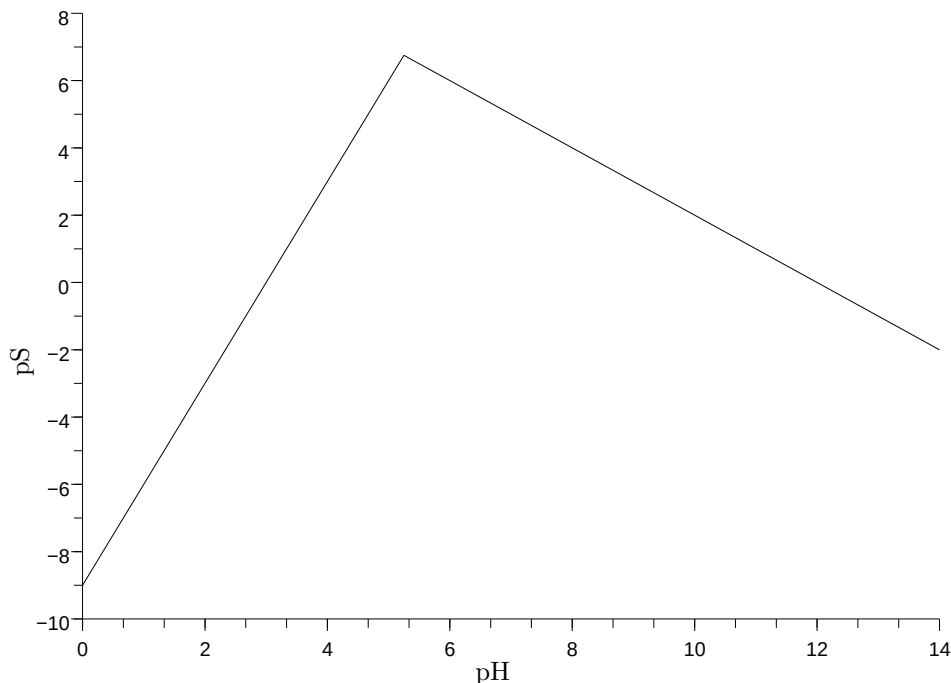


- d. Quand les deux courbes se croisent Al peut réagir avec C tel que : $4\text{Al} + 3\text{C} = \text{Al}_4\text{C}_3$ qui ne fait intervenir que des phases condensées.
On a donc $\Delta_r G_6^\circ = -2\Delta_r G_4^\circ + \Delta_r G_5^\circ = -209 + 0,048T$.
La température T_0 est obtenue quand $\Delta_r G_6^\circ = 0$, d'où $T_0 = 4354\text{ K}$.
L'équilibre (6) est indépendant de p_{CO} donc il se traduit sur le diagramme par une droite verticale séparant Al_2O_3 et Al_4C_3 à $\frac{1000}{T} = 0,23\text{ K}^{-1}$.
- e. Si l'on veut que l'alumine soit réduit par le carbone sans formation de Al_4C_3 , il faut que $2314\text{ K} < T < 4354\text{ K}$.
- f. Dans les conditions de la réaction, l'énergie nécessaire à la réaction est lié à $\Delta_r G_{\text{rm}}^\circ$. À $T = 2730\text{ K}$, on a $\Delta_r G_{\text{rm}}^\circ = -241,1\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ soit $4460\text{ MJ} \cdot \text{t}^{-1}$.
- g. Pour produire une tonne d'aluminium, on produit 2400 t environ de CO_2 .
- h. Ce procédé nécessite moins d'énergie et produit moins de CO_2 que le procédé par électrolyse.

E Électrolyse humide de l'aluminium

E.1 Diagramme potentiel-pH

- a. Le produit de solubilité de Al^{3+} est associé à la réaction $\text{Al}^{3+} + 3\text{HO}^- = \text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ $K_{s1} = [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3$.
La constante de formation du complexe est associée à la réaction $\text{Al}^{3+} + 4\text{HO}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^-$ $\beta_4 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^4}$.
On a donc $[\text{Al}^{3+}] = \frac{K_{s1}}{[\text{HO}^-]^3} = \frac{K_{s1}[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_e^3}$ et $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = \beta_4[\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^4 = \beta_4 K_{s1}[\text{HO}^-] = \frac{\beta_4 K_{s1} K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$.
On obtient alors : $\frac{S_{\text{Al}}}{c^\circ} = \frac{1}{c^\circ} \left(\frac{K_{s1}[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_e^3} + \frac{\beta_4 K_{s1} K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)$.
- b. Si $[\text{Al}^{3+}] \gg [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ alors $\frac{S_{\text{Al}}}{c^\circ} \approx \frac{K_{s1}[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{c^\circ K_e^3}$ et donc $\text{pS} = \text{p}K_{s1} + 3\text{pH} - 3\text{p}K_e$. A.N. $\text{pS} = -9 + 3\text{pH}$.
Si $[\text{Al}^{3+}] \ll [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ alors $S_{\text{Al}} \approx \frac{\beta_4 K_{s1} K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ et donc $\text{pS} = \text{p}\beta_4 + \text{p}K_{s1} + \text{p}K_e - \text{pH}$. A.N. $\text{pS} = 12 - \text{pH}$.
D'où la courbe ci-dessous :



- c. Le précipité apparaît quand $[\text{HO}^-] = \left(\frac{K_{s1}}{[\text{Al}^{3+}]} \right)^{1/3}$, d'où $\text{pH} = \text{p}K_e - \frac{1}{3} (\log[\text{Al}^{3+}] + \text{p}K_{s1})$. A.N. $\text{pH} = 3,7$.
Il disparaît par la réaction $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^-$ $K = \beta_4 K_{s1}$ quand $[\text{HO}^-] = \frac{1}{\beta_4 K_{s1}} [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$, d'où $\text{pH} = \text{p}K_e - (-\text{p}K_{s1} - \text{p}\beta_4 - \log[\text{Al}(\text{OH})_4^-])$. A.N. $\text{pH} = 10$.
Le précipité existe pour $3,7 < \text{pH} < 10$.

d. La solubilité est minimale quand $\frac{dS_{Al}}{d[H_3O^+]} = 0$ i.e. quand $3\frac{K_{s1}[H_3O^+]^2}{K_e^3} - \frac{\beta_4 K_{s1} K_e}{[H_3O^+]^2} = 0$ et donc quand $[H_3O^+] = \left(\frac{\beta_4 K_e^4}{3}\right)^{1/4}$ A.N. $\boxed{pH = 5,4}$. On a alors $\boxed{S_{Al} = 3,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}}$.

D'après le diagramme, la solubilité est minimale quand $pH = 5,25$ et vaut $\boxed{S_{Al} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}}$. On a donc des résultats très voisins.

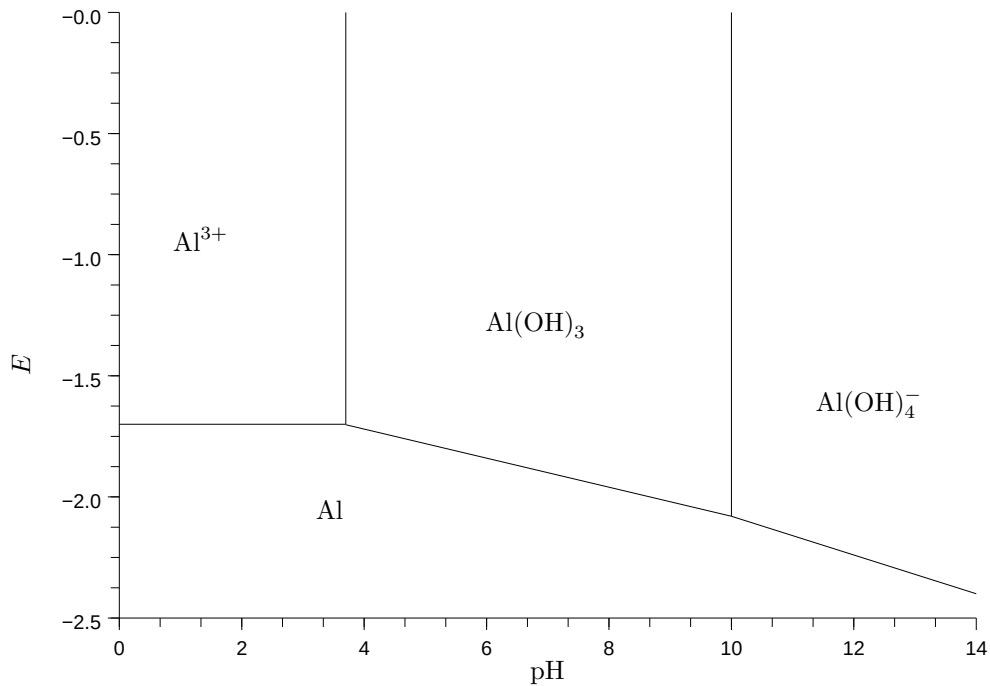
e. Les différentes réactions d'oxydations sont :

- $Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$: $E = E^\circ(Al^{3+}/Al) + 0,02 \log[Al^{3+}]$;
- $Al(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons Al + 3HO^-$: $E = E^\circ(Al^{3+}/Al) + 0,02 \log[Al^{3+}] = E^\circ(Al^{3+}/Al) + 0,02 \log \frac{K_{s1}}{[HO^-]^3} = E^\circ(Al^{3+}/Al) - 0,02pK_{s1} + 0,06pK_e - 0,06pH$;
- $Al(OH)_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Al + 4HO^-$: $E = E^\circ(Al^{3+}/Al) + 0,02 \log[Al^{3+}] = E^\circ(Al^{3+}/Al) + 0,02 \log \frac{[Al(OH)_4^-]}{\beta_4 [HO^-]^4} = E^\circ(Al^{3+}/Al) + 0,02 \log[Al(OH)_4^-] + 0,02p\beta_4 + 0,08pK_e - 0,08pH$;

f. On a donc :

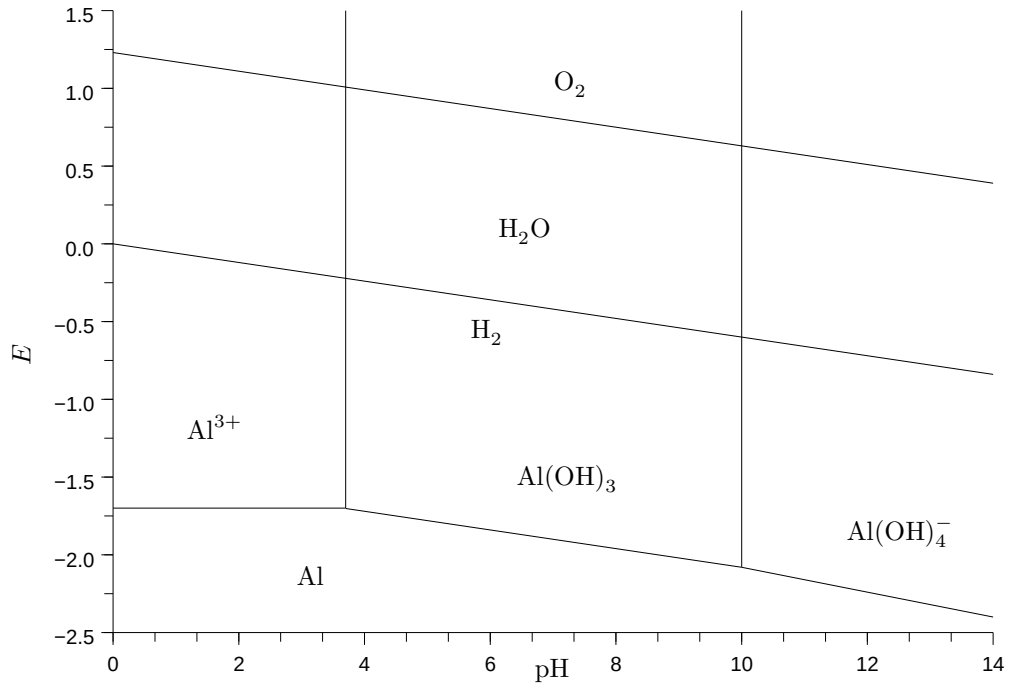
- $Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$: $E = -1,7 \text{ V}$;
- $Al(OH)_3 + 3e^- \rightleftharpoons Al + 3HO^-$: $E = -1,48 - 0,06pH$ (en V) ;
- $Al(OH)_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Al + 4HO^-$: $E = -1,28 - 0,08pH$ (en V) ;

D'où le diagramme ci-dessous :



E.2 Comportement vis-à-vis de l'eau

a. Pour le couple H^+/H_2 : $E = -0,06pH$ et pour le couple O_2/H_2O $E = 1,23 - 0,06pH$. On a donc le diagramme suivant :



- b. On constate sur le diagramme ci-dessus que l'aluminium n'est pas dans la zone de stabilité de l'eau. Donc l'aluminium peut être attaqué par l'eau.
- c. – Le domaine d'immunité est celui de stabilité du métal. Il est ici obtenu pour des potentiels très négatifs ;
- le domaine de corrosion est celui où le métal se trouve sous forme ionique, donc ici les domaines de prédominance de Al^{3+} et Al(OH)_4^- ;
- le domaine de passivité correspond au domaine d'existence de l'hydroxyde. Dans le cas de l'aluminium, la couche d'hydroxyde protège le métal de toute attaque ultérieure.

On a donc le diagramme ci-dessous :

