

1. Le feu

Le 15 avril 2019, un violent incendie s'est déclaré dans la cathédrale de Notre-Dame de Paris. La charpente constituée de milliers de poutres provenant de chênes centenaires a entièrement brûlé, la flèche réalisée en plomb s'est effondrée et la structure a été endommagée. Ce sujet aborde quelques aspects de l'incendie.

Certaines questions peu ou pas guidées, demandent de l'initiative de la part du candidat. Il est alors demandé d'expliquer clairement la démarche et les choix effectués et de les illustrer, le cas échéant, par un schéma. Le barème valorise la prise d'initiative et tient compte du temps nécessaire à la résolution de ces questions.

Certaines données numériques sont regroupées en fin d'énoncé.

Doc 1 - Combustion

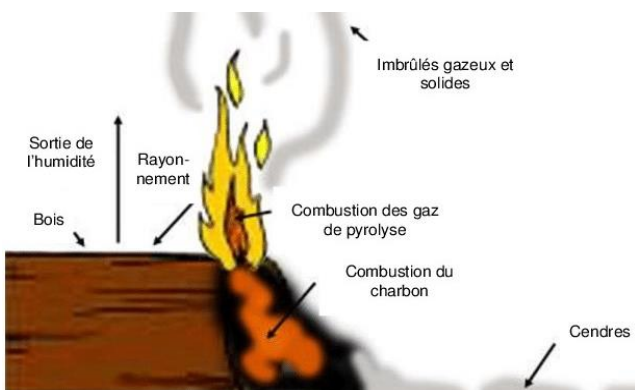
Le processus de combustion est une transformation chimique d'oxydation d'un combustible par un comburant (rôle le plus souvent joué par l'oxygène de l'air). Pour des raisons cinétiques, la combustion ne se produit que lorsque les réactifs sont portés à une température élevée. Il est donc nécessaire d'apporter de l'énergie — généralement sous forme de transfert thermique — pour amorcer la combustion. Un feu est ainsi la résultante de la combinaison de ces trois éléments (combustible, comburant et énergie). En cas de suppression d'un élément de ce « triangle du feu », la combustion s'arrête ou le feu ne prend pas.



Données caractéristiques des matériaux :

- On appelle « *point d'auto-inflammation* », la température à partir de laquelle une substance s'enflamme spontanément dans l'atmosphère normale. Pour une feuille de papier typique, le point d'auto-inflammation est de 232 °C. Le papier est ainsi facilement inflammable si l'on concentre, à l'aide d'une loupe, les rayons du soleil sur une feuille.
- On désigne par « *pouvoir calorifique inférieur* » (PCI) l'énergie dégagée par la combustion complète d'un kilogramme de combustible à pression constante, l'eau produite étant sous forme de vapeur.

Doc 2 – Différentes phases dans la combustion du bois



Le bois de chêne sec (composé d'environ 25% de lignine ($C_{40}H_{44}O_6$) et 75% de carbohydrates $C_n(H_2O)_m$ (cellulose et hemicellulose) passe par plusieurs phases avant de brûler avec production de flammes.

D'abord, l'eau qu'il contient s'évapore autour de 100 °C à la pression atmosphérique, puis les constituants du bois commencent à se décomposer : il s'agit du phénomène de pyrolyse, généralement observé entre 250 °C et 500 °C, qui conduit à la formation de charbon et de gaz, essentiellement dihydrogène et monoxyde de carbone CO.

C'est une partie de l'énergie dégagée par la combustion de ces gaz de pyrolyse dans le dioxygène de l'air qui permet de perpétuer l'ensemble de ces étapes (évaporation, pyrolyse et combustion des gaz).

Lorsque le processus de pyrolyse est terminé et qu'il n'y a plus de substances volatiles à brûler, il subsiste un résidu charbonneux rougeoyant (les braises) qui dégage encore beaucoup d'énergie (par combustion et par rayonnement), sa surface extérieure atteignant 800 °C.

Illustration : Benoît Brandelet. (2016). Caractérisation physico-chimique des particules issues du chauffage domestique au bois. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

Démarrage d'une combustion

Cette sous-partie s'intéresse au rôle de la température dans le triangle du feu. La réaction combustible-comburant est une réaction d'oxydation exothermique dont l'énergie dégagée permet d'auto-entretenir le feu.

1. Rappeler la loi empirique d'Arrhenius en précisant les noms et les unités des différents termes. Proposer une interprétation, à l'échelle microscopique, de l'accélération des transformations chimiques par suite d'une augmentation de la température.
2. Pour quel état physique du combustible (solide, liquide ou gaz), une combustion est plus facile ? Justifier succinctement.

Soit une lentille convergente de distance focale $f' = 10$ cm et de rayon $r = 5$ cm. Une feuille de papier noir, de densité massique surfacique $\sigma = 100$ g·m⁻², est placée dans le plan focal image de cette lentille. Elle est éclairée par rayons lumineux solaires faisant un angle compris entre $\alpha = 0$ et $\alpha = 30$ minutes d'arc (soit 0,5°) avec l'axe optique. La lentille absorbe 25% du rayonnement solaire dont le flux surfacique moyen est de 800 W·m⁻².

3. Schématiser la situation dans deux situations :
 - Schéma 1 : les rayons lumineux issus du Soleil arrivent parallèlement à l'axe optique,
 - Schéma 2 : les rayons lumineux issus du Soleil arrivent inclinés d'un angle α par rapport à l'axe optique.
4. Déterminer, en fonction de f' et α , la position du point d'impact d'un faisceau lumineux parallèle faisant un angle α avec l'axe optique. En déduire la valeur de la surface de papier éclairée par des rayons lumineux solaires faisant un angle compris entre $\alpha = 0$ et $\alpha = 30$ minutes d'arc (soit 0,5°) avec l'axe optique.
5. Évaluer la durée minimale au bout de laquelle la surface éclairée du papier noir, initialement à la température de 20°C, s'auto-enflamme lorsqu'elle est placée dans le plan focal image de la lentille convergente décrite précédemment.
6. La durée réelle devrait-elle être plus importante ou plus faible ? Le choix du papier noir est-il judicieux ?

Combustion du bois

7. Une analyse élémentaire a fourni les pourcentages massiques respectifs en élément carbone, hydrogène et oxygène de 50%, 6% et 44%. Montrer que, si le bois pouvait être considéré comme un corps pur, sa formule chimique serait C₁H_{1,44}O_{0,66}.

Dans la suite, on assimile le bois de chêne à une espèce chimique de formule C₁H_{1,44}O_{0,66} et de PCI égal à 19 MJ·kg⁻¹.

8. Écrire l'équation de la réaction modélisant la combustion du bois avec le dioxygène de l'air. La combustion est supposée conduire à la formation de CO₂(g) et H₂O(g).
9. Dans une pièce calorifugée isobare initialement à 20 °C et de capacité thermique totale de l'ordre de 6,0 × 10⁵ J·K⁻¹, brûle une buche de bois de chêne de 1 kg. Que vaudrait la température maximale atteinte dans la pièce ? Commenter la valeur obtenue.

On souhaite évaluer la part de la pyrolyse dans la production de chaleur induite par la combustion d'une buche de chêne.

10. En supposant que le PCI mesurée soit uniquement dû à la combustion du bois par le dioxygène, évaluer l'enthalpie standard de réaction de combustion du chêne.
11. Écrire l'équations de réaction de la pyrolyse du bois de chêne. Déterminer la quantité de matière de chacun des gaz formés.
12. Évaluer l'énergie libérée par la combustion des gaz de pyrolyse et en déduire la part de la combustion de ces gaz dans l'énergie totale libérée.

Propagation de la chaleur dans le combustible

Une poutre de bois est modélisée par un parallélépipède, infiniment long dans la direction (Ox), de longueur L et de section transverse S constante. Le feu débute à l'extrémité d'abscisse nulle à un instant pris comme origine des temps ($t = 0$). À un instant t ultérieur, la poutre présente trois zones (figure 2) :

- la zone ayant brûlé entre l'instant initial et l'instant t , dont la température est supposée constante et égale à la température T_c , dite température de combustion, $T_c = 720$ K ;
- une zone dans laquelle se déroule la combustion ;
- la zone encore inaltérée.

La propagation de la zone en feu implique que les abscisses des limites de la zone intermédiaire évoluent dans le temps. On note $x_1(t)$ l'abscisse de la frontière entre la zone brûlée et la zone de combustion et $x_2(t)$ l'abscisse de la frontière entre la zone de combustion et la zone inaltérée. Loin de $x_2(t)$, la température est supposée constante et égale à $T_\infty = 320$ K.

On fait l'hypothèse que les transferts thermiques dans le bois sont de nature purement diffusive.

La température $T(x,t)$ dans la zone en combustion et celle de la zone inaltérée augmentent par diffusion au cours du temps jusqu'à atteindre les températures de combustion T_c et d'inflammation du bois $T_i = 520$ K, conduisant à l'avancement des frontières x_1 et x_2 au cours du temps. Ainsi, tant que la poutre n'a pas fini de brûler, on a toujours $T(x_1(t),t) = T_c$ et $T(x_2(t),t) = T_i$.

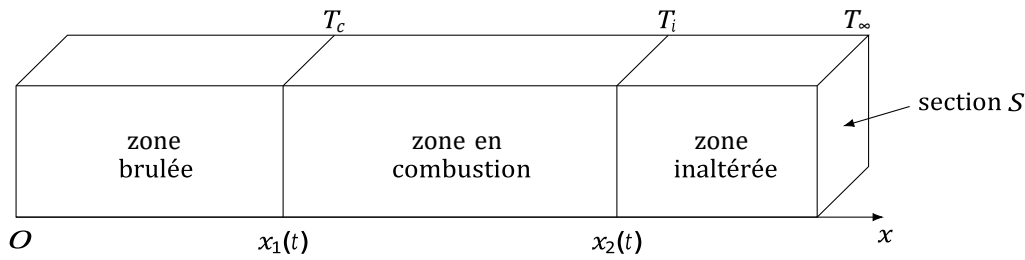


Figure 2 Schéma de la poutre à l'instant t

Les valeurs des conductivités thermiques, notées λ , et des diffusivités thermiques, notées D , du charbon et du bois étant relativement proches, nous considérerons qu'elles sont égales dans les trois zones. La valeur numérique de la diffusivité thermique sera prise égale à $D = 1,0 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

On note c_p la capacité thermique massique à pression constante du bois dans la zone de combustion, μ sa masse volumique et P_c la puissance thermique massique libérée par combustion par unité de masse de bois. On donne $P_c = 4,0 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$.

13. Citer les trois modes de transfert thermique et donner leurs spécificités. Indiquer le rôle de chacun de ces modes dans la propagation d'un incendie.
14. Présenter la loi de Fourier. On précisera en particulier les noms et unités dans le système international des grandeurs y intervenant.
15. En tenant compte du dégagement d'énergie causé par la combustion du bois, montrer que l'évolution de la température $T(x,t)$ dans la zone de combustion est régie par une équation différentielle de la forme :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \kappa$$

en précisant les expressions de D et κ en fonction des données du problème.

16. Par analogie, écrire l'équation différentielle régissant l'évolution de la température $T(x,t)$ dans la zone non altérée.
17. En régime stationnaire, déterminer le type de solution pour l'équation différentielle de la zone de combustion, puis pour la zone non altérée. Tracer le profil de température dans la poutre si le régime est stationnaire. Aux limites entre les zones, on considérera la température comme continue.

On souhaite vérifier si le cadre simplifié de l'approximation des régimes quasi stationnaires thermiques est légitime.

18. Calculer la durée caractéristique τ_d de diffusion thermique pour une longueur d'une dizaine de centimètres d'un tronçon de poutre. Comparer ce temps de diffusion à l'ordre de grandeur de la durée τ_c de combustion d'une même longueur de poutre. Conclure.

Pour étudiants de profil ENS :

On se propose de résoudre les équations précédentes dans un cadre de régime dépendant du temps. Les solutions sont recherchées sous la forme d'une onde se propageant dans la poutre. On pose $u = x - ct$ où c est une constante positive qui vise à transformer la température $T(x,t)$, fonction de deux variables, en une fonction $T(u)$ ne dépendant que de la nouvelle variable u .

19. Déterminer la dimension de la quantité c . En proposer une interprétation physique.
20. Montrer que l'équation différentielle établie à la question 17 devient, dans la zone en combustion :

$$\frac{d^2 T}{du^2} + \frac{c}{D} \cdot \frac{dT}{du} = -\frac{\kappa}{D}$$

21. Montrer que la forme générale des solutions $T_i(u)$ ($i = 1, 2$ ou 3) dans chacune des trois zones respectives peut s'écrire :

- $T_1(u) = a_1$ pour $u < u_1$
- $T_2(u) = a_2 + b_2 \cdot e^{-\frac{c}{D} \cdot u} + c_2 \cdot u$ pour $u_1 < u < u_2$
- $T_3(u) = a_3 + b_3 \cdot e^{-\frac{c}{D} \cdot u}$ pour $u > u_2$

22. Déterminer, en justifiant la réponse, les expressions de a_1 et a_3 en fonction des données.
23. Quelles conditions permettent d'obtenir les constantes a_2 , b_2 et b_3 ? On ne cherchera pas à les expliciter littéralement.

On montre que la constante c est solution de l'équation suivante :

$$\frac{c^2}{\kappa D} \cdot (T_c - T_\infty) = -\ln \left(1 - \frac{c^2}{\kappa D} (T_i - T_\infty) \right)$$

24. Déterminer une valeur approchée de c par une méthode graphique en exploitant la représentation graphique de la fonction $x \mapsto \ln(1 - x)$ fournie en annexe. Conclure.
25. Estimer la durée de combustion complète d'un mètre de poutre.

Extinction du feu à l'aide d'eau

Éteindre un feu nécessite la suppression d'un élément du triangle du feu : le combustible, le comburant ou l'énergie nécessaire à l'amorçage de la combustion. L'eau permet d'agir sur deux leviers :

- elle présente une capacité thermique et une enthalpie de vaporisation élevées ce qui implique une forte utilisation d'énergie pour se vaporiser, ce qui tend à « refroidir » le feu ;
- l'eau vaporisée remplace partiellement l'air, et donc le dioxygène, à proximité des gaz de pyrolyse et des flammes.

26. Quelle est l'énergie nécessaire pour vaporiser à pression constante 1 kg d'eau initialement à 15 °C et de température finale 800 °C ?
27. Les pompiers appellent puissance d'un feu l'énergie thermique qu'il dégage chaque seconde. On constate que, pendant l'aspersion d'eau, seulement un tiers de l'eau se vaporise. Estimer la puissance de feu que peut traiter une lance de débit 500 L·min⁻¹. Dans le cas de l'incendie de Notre-Dame, les pompiers ont estimé que la puissance du feu a atteint 1500 MW. En déduire un ordre de grandeur du nombre de lances utilisées.
28. Estimer la quantité d'eau évaporée par minute. En déduire le volume de vapeur d'eau produit par minute.

Données

Données atomiques

Élément	H	C	O
Numéro atomique	1	6	8
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	1,0	12,0	16,0

Données thermodynamiques et autres caractéristiques

Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Capacités thermiques dans les conditions usuelles de températures et de pression (indépendantes de la température)

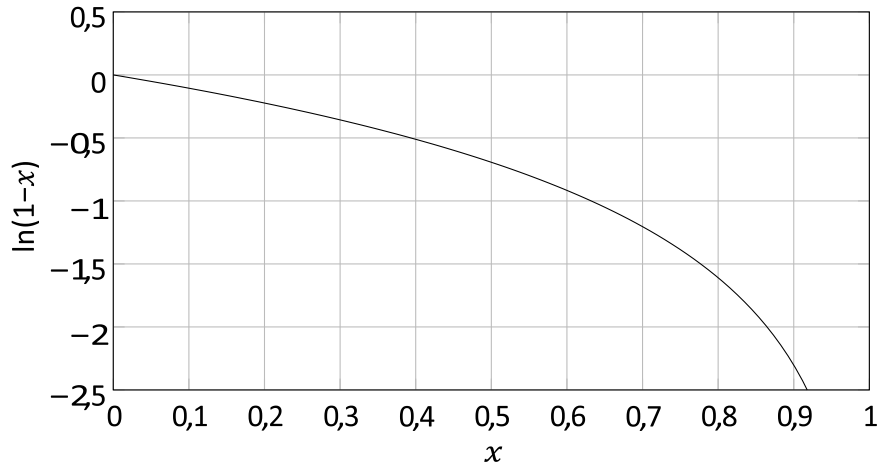
eau liquide	$c_p = 4,2 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
eau vapeur	$c_p = 1,9 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
air sec	$c_p = 1,01 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
air saturé en vapeur d'eau	$c_p = 1,03 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
bois sec et charbon	$c_p = 2,0 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$
Papier	$c_p = 1,4 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$

Enthalpie massique standard de vaporisation de l'eau à 100 °C : $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 2257 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

Enthalpies standard de formation à 298 K :

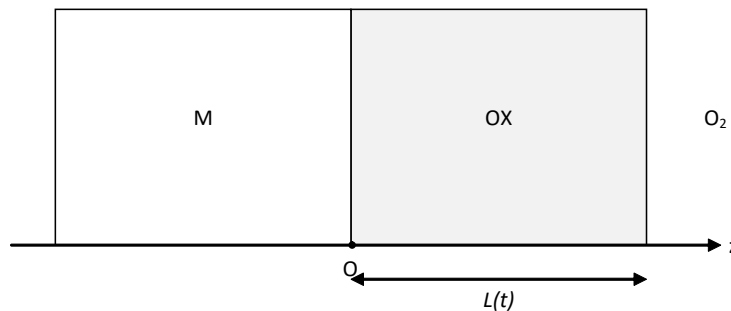
Espèces	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)
H ₂ O(l)	-285,1
H ₂ O(g)	-241,8
CO(g)	-110,6
CO ₂ (g)	-393,5

Représentation graphique de la fonction $\ln(1-x)$



2. Oxydation d'un solide métallique

Si l'on met une surface métallique (métal M) en présence d'une atmosphère d'oxygène, il se forme une pellicule d'oxyde (OX) dont l'épaisseur $L(t)$ croît au cours du temps. Il est fréquent, mais non systématique, que la loi d'évolution de $L(t)$ soit de la forme $L(t) = K\sqrt{t}$ où K est une constante dont la valeur dépend, entre autres paramètres, de la température. L'objectif de ce problème est de retrouver cette loi dans le cadre d'un modèle simple.



Un des mécanismes envisagés comprend les étapes suivantes :

- 1) Mise en solution d'atomes de métal M dans l'oxyde à l'interface M/OX .
- 2) Diffusion des atomes de M dans l'oxyde OX .
- 3) Réaction $M + O_2 \rightarrow OX$ à l'interface OX/O_2 , c'est-à-dire formation d'oxyde stable.

Les étapes 1) et 3) sont suffisamment rapides pour que les équilibres chimiques correspondants soient atteints quasi instantanément. Aussi, les concentrations de métal M aux deux interfaces de l'oxyde sont indépendantes du temps. On note :

- $c(z)$ le nombre d'atomes de M par unité de volume dans OX , avec z l'abscisse par rapport à l'interface M/OX supposée plane.
- c_0 le nombre d'atomes de M par unité de volume en $z = 0$.
- c_1 le nombre d'atomes de M par unité de volume en $z = L$.
- \vec{j}_D le vecteur densité de courant d'atomes M .
- D le coefficient de diffusion de M dans OX , supposé indépendant de c .

30. Rappeler la loi de Fick et redémontrer la dimension de D , coefficient de diffusion de M dans OX .
31. La diffusion est le seul phénomène déterminant la concentration d'atomes M dans OX . Le régime est quasi-permanent.
- Que signifie « quasi-permanent » ?
 - Déterminer l'équation différentielle qui régit $c(z)$ en régime quasi-permanent.
 - Déterminer l'expression du vecteur densité de courant de particules en fonction de c_0 , c_1 et $L(t)$.
32. L'épaisseur de la couche d'oxyde croît par l'arrivée d'atomes M à l'interface OX/O_2 . On désigne par Ω le volume d'oxyde formé à partir d'un atome de métal M atteignant l'interface OX/O_2 .
- Etablir l'équation différentielle vérifiée par $L(t)$:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{D\Omega}{L} (c_0 - c_1)$$
 - Vérifier l'homogénéité de cette relation.
 - L'origine du temps ($t = 0$) correspond à une épaisseur $L(0) = 0$. Déterminer $L(t)$. Commenter.
33. Les hypothèses précédentes supposent un régime quasi-permanent de diffusion. Il ne s'agit que d'une approximation. Etablir un critère sur les concentrations et Ω permettant de retenir cette approximation.

Pour étudiants de profil ENS :

Le mécanisme d'oxydation est rarement aussi simple. L'accumulation de charges sur les surfaces crée un champ électrique dans l'oxyde. Le champ électrique est supposé uniforme entre $z = 0$ et $z = L$, parallèle à (Oz) et de mesure algébrique E_0 : $\vec{E}_0 = E_0 \vec{e}_z$. L'oxydation est permise par la diffusion du métal M dans OX sous la forme de cation M^+ de charge q . En présence d'un champ extérieur, il existe un courant d'entraînement correspondant à la vitesse moyenne de dérive : $\vec{v} = \frac{Dq}{k_B T} \vec{E}_0$.

34. Le vecteur densité de courant de cations M^+ est alors la somme des deux termes, l'un diffusif, l'autre « d'entraînement ». Le vecteur densité de courant total est supposée uniforme et égal à \vec{j}_0 .
- Montrer que $c(z)$ est solution de l'équation : $j_0 = -D \frac{dc}{dz} + \frac{DqE_0}{k_B T} c$
 - Déterminer la solution générale de l'équation différentielle précédente dans le cas où j_0 est constant.

35. En utilisant les conditions aux limites (c_0 en $z = 0$ et $c_1 = 0$ en $z = L$), montrer que \vec{j}_0 vérifie l'expression :

$$\vec{j}_0 = \frac{Dq}{k_B T} \vec{E}_0 \cdot \frac{c_0}{1 - \exp\left(-\frac{L(t)qE_0}{k_B T}\right)}$$

36. En déduire l'équation différentielle vérifiée par $L(t)$.
37. Etudier le comportement asymptotique de $L(t)$ pour « t petit » et « t grand » selon le signe de E_0 , cette dernière grandeur étant supposée indépendante du temps.

On rappelle que pour $|x| \ll 1$, $\exp(x) \approx 1 + x$.