

e3a 1999 MP/PC physique-chimie

Premier problème

I Grandeurs standards

1°) Puisqu'il s'agit de corps simples, .

$\Delta_r S^\circ$ de la réaction $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$ peut s'écrire de deux manières :

$$\Delta_r S^\circ = 2.S_m^\circ(NH_3(g)) - 3.S_m^\circ(H_2(g)) - S_m^\circ(N_2(g)) = 2.\Delta_f S^\circ(NH_3(g)) - 3.\Delta_f S^\circ(H_2(g)) - \Delta_f S^\circ(N_2(g))$$

$$\text{Donc : } \Delta_f S^\circ(NH_3(g)) =$$

$$\Delta_f S^\circ(NH_3(g)) = \times \times \times$$

Soit :

2°) On préfère utiliser en général les S_m° parce qu'elles sont connues exactement, d'après le troisième principe de la thermodynamique, alors que les $\Delta_f S^\circ$ ne sont connues qu'à une constante additive près. Seules les S_m° sont déterminables expérimentalement directement.

3°) Puisqu'il s'agit de corps simples, .

$$\Delta_f G^\circ(NH_3X) = \Delta_f H^\circ(NH_3X) - T.\Delta_f S^\circ(NH_3X) \text{ et donc :}$$

$$\Delta_f H^\circ(NH_3X) = \Delta_f G^\circ(NH_3X) + T.\Delta_f S^\circ(NH_3X) = -16,47 + 298,15 \times (-99,05) \times 10^{-3}$$

Soit

$$4^\circ) \quad = \Delta_r C_p^\circ(T) \text{ et donc } \Delta_r H^\circ(T') - \Delta_r H^\circ(T) = , \text{ doù :}$$

$$\Delta_r H^\circ(T') = \Delta_r H^\circ(T) +$$

$$\Delta_r H^\circ(T') = \Delta_r H^\circ(T) +$$

$$\Delta_r H^\circ(T') = \Delta_r H^\circ(T) +$$

$$\Delta_r H^\circ(T') = \Delta_r H^\circ(T) + = \Delta_r H^\circ(T) - 38,9.(T' - T)$$

ce qui donne avec $T' = 450 \text{ K}$ et $T = 298,15 \text{ K}$:

$$\Delta_r H^\circ(450 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ(298,15 \text{ K}) - 38,9 \cdot (450 - 298,15)$$

$$\Delta_r H^\circ(450 \text{ K}) = 2 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3\text{X à } 298,15 \text{ K}) - 5\,910 = -2\,46\,000 - 5\,910$$

5°) = et donc $\Delta_r S^\circ(T') - \Delta_r S^\circ(T) =$, d'où :

$$\Delta_r S^\circ(T') = \Delta_r S^\circ(T) +$$

$$\Delta_r S^\circ(T') = \Delta_r S^\circ(T) +$$

$$\Delta_r S^\circ(T') = \Delta_r S^\circ(T) +$$

$$\Delta_r S^\circ(T') = \Delta_r S^\circ(T) - 38,9 \cdot \ln.$$

ce qui donne avec $T' = 450 \text{ K}$ et $T = 298,15 \text{ K}$:

$$\Delta_r S^\circ(450 \text{ K}) = \Delta_r S^\circ(298,15 \text{ K}) - 38,9 \cdot \ln.$$

$$\Delta_r S^\circ(450 \text{ K}) = 2 \cdot \Delta_f S^\circ(\text{NH}_3\text{X à } 298,15 \text{ K}) - 16,01 = -2\,99,05 - 16,01$$

6°) $K^\circ(T) = \exp = \exp$:

a) $K^\circ(298,15 \text{ K}) = \exp^{xxx}$, soit ;

b) $K^\circ(450 \text{ K}) = \exp^x$, soit ;

7°) $K^\circ(298,15 \text{ K}) > K^\circ(450 \text{ K})$: l'équilibre s'est déplacé dans le sens 2 :
 $\leftarrow 2 \text{ NH}_3\phi$

8°) Si le signe de $\Delta_r H^\circ(298,15 \text{ K}) = -92,00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ donne bien le sens de déplacement de l'équilibre ($\text{N}_2\phi + 3 \text{ H}_2\phi \leftarrow 2 \text{ NH}_3\phi$) grâce à l'expression mathématique de la loi de Van't Hoff, cela n'est valable en réalité que pour une variation infinitésimale de la température autour de 298,15 K. Or il est question ici d'une augmentation de plus de 150 K, il y aurait donc pu y avoir un changement de signe de $\Delta_r H^\circ(T)$ entre 298,15 K et 450 K : la prévision n'était donc pas possible avec seulement les résultats du I 3°).

On peut éventuellement se prévaloir de l'approximation d'Ellingham pour dire que $\Delta_r H^\circ$ ne varie pas trop avec la température et que sa valeur à 298,15 K est suffisamment grande pour ne pas changer de signe à 150 K supplémentaires (cela ne serait pas le cas pour une estérification, réaction quasi athermique).

9°) On peut donc en conclure qu'il faudrait se placer à la température la plus basse

possible si seul l'aspect thermodynamique existait. Mais un industriel s'intéresse surtout au coût de la synthèse et donc aussi à la cinétique qui est favorisée à haute température. Un compromis est à trouver (il se situe aux alentours de 700 K, le rendement étant alors faible, il faudra recycler les réactifs n'ayant pas réagi).

II Affinité chimique

1°) Suivant la règle des phases :

$v = \text{nombre de constituants} + 2 (T, P) - \text{nombre de phases} - \text{nombre d'équilibres chimiques} - \text{nombre de relations supplémentaires} = 3 + 2 - 1 - 1 - 0$, soit 3. Cela signifie que l'espace des solutions possibles pour les variables intensives est de dimension 3, c'est à dire que l'on peut choisir 3 variables intensives et en déduire toutes les autres.

Remarque : on ne peut pas choisir n'importe quelles variables, en particulier il n'est possible de choisir indépendamment les trois fractions molaires.

2°) La loi de Châtelier indique qu'une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de moles gazeuses, soit : $\rightarrow 2 \text{ NH}_3(g)$.

3°) $A(\text{N}_2(g) + 3 \text{ H}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3(g)) = R.T.\ln(K^\circ(T)) - R.T.\ln$, avec $a_i =$

et $P^\circ = 1 \text{ bar}$. Soit).

4°) $\Delta_r G$ positive signifie qu'une évolution spontanée se fera dans le sens :



5°) à l'équilibre.

III Rendement de la synthèse

1°) On veut x_{NH_3} maximum, donc $dx_{\text{NH}_3} = 0$. Or :

D'une part $x_{\text{NH}_3} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} = 1$, soit $dx_{\text{N}_2} = -dx_{\text{H}_2} - dx_{\text{NH}_3} = -dx_{\text{H}_2}$;

D'autre part $\Delta_r G = 0$, soit $\Delta_r G = 0$

on en déduit $3 \ln x_{\text{H}_2} - 2 \ln x_{\text{N}_2} = 0 \Rightarrow 3 \ln x_{\text{H}_2} = 2 \ln x_{\text{N}_2} \Rightarrow x_{\text{H}_2} = x_{\text{N}_2}^{\frac{2}{3}}$

Et donc $x_{\text{H}_2} = x_{\text{N}_2}^{\frac{2}{3}}$, ce qui donne pour les nombres de mole : $n_{\text{H}_2} = 3n_{\text{N}_2}$, or la conservation

de la matière impose que $n_{\text{H}_2} \text{ ayant disparu} = 1 - n_{\text{H}_2} = 3n_{\text{N}_2} \text{ ayant disparu} = 3(a - n_{\text{N}_2})$

d'où $1 - 3n_{\text{N}_2} = 3a - 3n_{\text{N}_2}$, soit $a = 1$.

2°)

a) On reprend $\Delta_r G = 0$,

avec $1 - n_{\text{H}_2} = 3(a - n_{\text{N}_2}) = 3n_{\text{NH}_3}$, soit $n_{\text{H}_2} = 1 - 3n_{\text{NH}_3}$ et $n_{\text{N}_2} = a - n_{\text{NH}_3}$

On a donc $\Delta_r G = R.T.\ln \left(\frac{(1 - 3n_{\text{NH}_3})^3}{(a - n_{\text{NH}_3})^2} \right) = 0$

La résolution numérique avec $K^\circ(450 \text{ K}) = 1,517...$ donne, en mol :

a	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
n_{NH_3}	0	0,283(2)	0,355(2)	0,374(6)	0,380(7)	0,382(0)	0,381(2)	0,379(4)	0,377(0)	0,374(4)	0,371(6)

b) n_{NH_3} semble être maximal pour $a = 1$.

Un calcul différentiel donne effectivement cette valeur simple : $a = 1$ exactement.

3°) D'après le tableau on voit que n_{NH_3} n'est fonction croissante de a que jusqu'à $a = 1$. Ajouter une petite quantité de diazote revenant à augmenter a , on peut en déduire que l'équilibre se déplacera dans le sens $\rightarrow 2 NH_3$ si $a < 1$ (modération) alors qu'il se déplacera dans l'autre $\leftarrow 2 NH_3$ si $a \geq 1$ (exaltation).

Deuxième problème

Question préliminaire :

Les qualités que l'on peut attendre d'un bon modèle physique sont :
 sa capacité à simplifier les calculs;
 son bon accord avec l'expérience;
 son caractère général;
 sa faible utilisation de lois empiriques ou phénoménologiques...

I Conduction (ou diffusion) thermique

1°) La loi de Fourier est une loi expérimentale approchée.

2°) j_{qst} est un vecteur représentant le transfert thermique (quantité de chaleur) qui traverse l'unité de surface pendant l'unité de temps. Son unité est donc $= kg.s^{-3}$.

3°) Le signe - de la loi de Fourier signifie que le transfert thermique se fait des zones de hautes températures vers celles de basses températures.

4°)

a) Si la conduction thermique est longitudinale alors $T = T(z,t)$ et $j_{qst} = j_{th}(z,t).u_{qs_z}$.

Le bilan thermique sur une portion de cylindre comprise entre les abscisses z et $z + dz$ donne : puissance (flux) thermique entrant en z - puissance thermique sortant en $z + dz$ = puissance servant à élever la température de cette portion de cylindre.

Soit : $j_{th}(z,t). \pi.a^2 - j_{th}(z+dz,t). \pi.a^2 = \rho.c_p.\partial\theta.\pi.a^2.dz$, soit $\partial\theta = - \rho.c_p.\partial\theta$.

b) si la conduction thermique est radiale : $T = T(r,t)$ et $j_{qst} = j_{th}(r,t).u_{qs_r}$.

Le bilan thermique sur une portion de cylindre comprise entre les rayons r et $r + dr$ et de longueur L donne : puissance (flux) thermique entrant en r - puissance thermique sortant en $r + dr$ = puissance servant à élever la température de cette portion de cylindre.

Soit : $j_{th}(r,t).2.\pi.r.L - j_{th}(r+dr,t).2.\pi.(r+dr).L = \rho.c_p.\partial\theta.\pi.L.[(r+dr)^2 - r^2] \approx 2.\rho.c_p.\partial\theta.\pi.L.r.dr$,

soit $\partial\theta = - \rho.c_p.\partial\theta$.

5°) On élimine j_{th} entre les résultats du 4°) et la loi de Fourier :

a) si la conduction thermique est longitudinale : $j_{th} = - \lambda_g.\partial\theta$ et $\partial\theta = - \rho.c_p.\partial\theta$, ce qui donne $\partial\theta = \rho.c_p.\partial\theta$.

b) Si la conduction thermique est radiale : $j_{th} = -\lambda_g \cdot \frac{\partial \theta}{\partial r}$ et $\frac{\partial \theta}{\partial r} = -\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t}$, ce qui donne : $\frac{\partial \theta}{\partial r} = \rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t}$.

6°) Modèle radial en régime stationnaire : $\frac{\partial \theta}{\partial r} = 0$, soit $r \cdot \frac{\partial \theta}{\partial r} = \text{cste1}$ et donc $T(r) = \text{cste1} \cdot \ln(r) + \text{cste2}$ ou $T(r) = \text{cste1} \cdot \ln$ pour éviter de mettre une grandeur dimensionnée dans un logarithme, avec :

$$T(a) = \text{cste1} \cdot \ln(a) + \text{cste2} = 400 \text{ K}$$

$$T = \text{cste1} \cdot \ln + \text{cste2} = 300 \text{ K} = \text{cste1} \cdot \ln(a) + \text{cste2} + \text{cste1} \cdot \ln = T(a) + \text{cste1} \cdot \ln,$$

$$\text{Soit } T = T(a) - \text{cste1} \cdot \ln(2), \text{ ce qui donne } \text{cste1} = \frac{T(a) - T}{\ln(2)}$$

$$\text{On cherche } T = \text{cste1} \cdot \ln + \text{cste2} = \text{cste1} \cdot \ln(a) + \text{cste2} + \text{cste1} \cdot \ln$$

$$\text{Soit } T = T(a) + \text{cste1} \cdot \ln = T(a) + \frac{T(a) - T}{\ln(2)} \ln = 400 + \ln$$

$$\text{Ce qui donne } T = 358,5 \text{ K} \approx 358 \text{ K}.$$

7°) Ce modèle radial est approché car :

les effets de bords ne sont pas toujours négligeables;

la température diverge en $r = 0$;

il est difficile d'obtenir des surfaces cylindriques isothermes au sein du cylindre;

le régime n'est sans doute pas complètement stationnaire (convection);

λ_g dépend un peu de T, donc de r...

II Conducto-convection thermique : 1er cas

1°)

Sujet MP : Les coefficients surfaciques de transmission thermique correspondent au rapport de la conductivité thermique du fluide (gaz interne ou air extérieur) sur l'épaisseur de la couche limite visqueuse, elle même fonction de la vitesse du fluide, assurant la continuité de la vitesse (ainsi la convection qui s'effectue un peu plus loin dans le fluide est-elle isotherme). Ces coefficients doivent donc en toute rigueur dépendre aussi un peu de la température...

Sujet PC : La couche limite correspond à un écoulement laminaire (éventuellement turbulent aux très grandes vitesses) qui assure la continuité de la vitesse, nulle sur le solide et tangentielle dans le fluide à son contact. La vitesse y varie donc fortement. La viscosité ne peut y être négligée : il peut y avoir de grandes dissipations d'énergie...

2°) Ecrivons la conservation de la puissance thermique sortante Φ (flux de j_{qst}) en régime stationnaire, quelque soit r, pour une longueur L de cylindre : $\Phi = r \cdot j_{th}(r) = \text{cste} \forall r$.

$$* \text{ Pour l'interface gaz interne - verre : } \Phi = h_{gv} \cdot (T_o - T_1) \cdot a$$

$$* \text{ Pour l'interface verre - air extérieur : } \Phi = h_{vext} \cdot (T_2 - T_{ext}) \cdot (a + 2 \cdot e)$$

$$* \text{ Dans le verre : } \text{I 6°} \Rightarrow T(r) = \text{cste1} \cdot \ln(r) + \text{cste2}, \text{ avec :}$$

$$T_1 = T(a+) = \text{cste1} \cdot \ln(a) + \text{cste2} \quad \text{et} \quad T_2 = T(a+2 \cdot e-) = \text{cste1} \cdot \ln(a+2 \cdot e) + \text{cste2}$$

$$\Rightarrow \text{cste1} = \frac{T_2 - T_1}{\ln(a+2 \cdot e) - \ln(a)}$$

$$\text{Or } \Phi = r \cdot j_{th}(r) = -\lambda_v \cdot r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} = -\lambda_v \cdot \text{cste1} = -\lambda_v \cdot \frac{T_2 - T_1}{\ln(a+2 \cdot e) - \ln(a)}$$

$$* \text{ Et donc } \Phi = h_{vext} \cdot (T_2 - T_{ext}) \cdot (a + 2 \cdot e)$$

3°)) par analogie avec la loi d'Ohm.

$$\text{avec } T_o - T_{ext} = (T_o - T_1) + (T_1 - T_2) + (T_2 - T_{ext}) = \Delta T$$

Il vient donc .), on a une association en série de trois résistances thermiques.

4°) $\quad = \quad .$

$= \quad . \quad = \quad .$

Donc $= 0$ pour $\lambda_v = h_{\text{vext}}.(a + 2.e)$, soit $e = -a;2)$ qui doit être positif, ce qui implique qu'il n'existe un extremum qu'à condition que $> a)$. Cet extremum est un minimum puisque R_{th} tend vers l'infini si e tend vers l'infini.

5°) Puisqu'il peut y avoir un minimum c'est que la résistance thermique peut être plus faible que dans le cas $e \rightarrow 0$, c'est à dire que l'enveloppe de verre peut alors mieux conduire la chaleur que si elle n'existait pas !

Cela est dû à la compétition entre la perte dans l'épaisseur de verre et l'amélioration de l'échange thermique dû à une surface extérieure plus grande .

Rappelons enfin que a , λ_v et h_{vext} sont indépendants.

Une résistance thermique minimum permet donc d'améliorer les échanges thermiques entre l'intérieur et l'extérieur du tube.

Applications : chauffage (ou refroidissement) dans un sens comme dans l'autre.

6°)

a) $R_{\text{th}} = \quad .$

$R_{\text{th}} = \quad .$

.

b) $R_{\text{thmin}} = \quad .$

avec $e_{\text{min}} = -a;2) = -5.10^{-2};2)$, soit.

$R_{\text{thmin}} = \quad .$

.

III Conducto-convection thermique : 2ème cas

1°) Ecrivons la conservation de la puissance thermique sortante Φ (flux de j_{qsth}) en régime stationnaire, quelque soit r , pour une longueur L de cylindre : $= r.j_{\text{th}}(r) = \text{cste } \forall r$.

* Pour l'interface gaz interne - verre : $= h_{\text{gv}}.(T_0 - T_1).a$

* Pour l'interface verre - air extérieur : $= h_{\text{vext}}.(T_4 - T_{\text{ext}}).(a + 3.e)$

* Dans la couche interne de verre : II 2°) $\Rightarrow = -\lambda_v$.

* Dans la couche d'air emprisonné : $= -\lambda_a$.

* Dans la couche externe de verre : $= -\lambda_v$.

* Et donc $(=) = = h_{\text{vext}}.(T_4 - T_{\text{ext}}).(a + 3.e))$

2°)).

avec $T_o - T_{ext} = (T_o - T_1) + (T_1 - T_2) + (T_2 - T_3) + (T_3 - T_4) + (T_4 - T_{ext})$

Il vient donc .), association en série de cinq résistances thermiques.

3°) $R_{th} =$.

Soit.

4°) Pour une même épaisseur globale de verre, soit 2 cm, la résistance thermique a été multipliée par près de 4 (3,92). On a donc cette fois une meilleure isolation thermique (principe du double vitrage).

Remarque : si l'épaisseur de verre est la même, sa masse est légèrement différente...

5°) Si l'épaisseur d'air emprisonné était beaucoup plus grande, de la convection naturelle pourrait y naître et l'épaisseur globale d'air immobile, seul rempart à la conduction thermique, pourrait diminuer fortement au lieu d'augmenter (deux couches limites d'épaisseur très faibles au lieu de e). R_{th} diminuerait donc au lieu d'augmenter.

6°) L'influence de la pression est quasi nulle sur la conductivité λ_a et donc sur la résistance thermique. En effet, si la densité particulaire n diminue avec la pression, le libre parcours moyen l augmentera alors.

Les deux effets se compensant : $\lambda_a \approx .n.l.u. = .u. \neq fct(P)$.

Néanmoins, en faisant un vide vraiment poussé, c'est le cas pour le vase de Dewar, la conduction thermique sera quand même diminuée.

7°) Les faces interne et externe argentées du vase de Dewar permettent de limiter le rayonnement thermique et donc de contribuer à une encore meilleure isolation.

IV Compression

1°) Le théorème de la résultante cinétique appliqué au piston donne, en projection sur l'axe z :

$$m.zg = (P(z) - P_o). \pi.a^2 \text{ avec } P.V_\gamma = \text{cste} = P(z).(\pi.a^2.z)_\gamma = P_o.(\pi.a^2.z_o)_\gamma, \text{ soit } P(z).z_\gamma = P_o.z_{o\gamma}$$

et donc : $\gamma - 1$)).

2°)

3°)

4°) $dE_c = \delta W_p = \delta W_{g+p} - \delta W_g = (P(z) - P_o). \pi.a^2.dz = .m.dzf^2 = m.zf.dzf$, ce qui donne en divisant par dt : $(P(z) - P_o). \pi.a^2.zf = m.zf.zg$, soit : $(P(z) - P_o). \pi.a^2 = m.zg$, avec toujours $P(z).z_\gamma = P_o.z_{o\gamma}$. On retrouve donc bien $\gamma - 1$)).

5°) Cette évolution est réversible car il n'y a aucun amortissement; les oscillations seront perpétuelles.

6°) L'uniformisation de la température T est toujours beaucoup plus lente que celle de la

pression, il faudrait que la transformation soit très lente pour espérer avoir T uniforme.

7°) Cette évolution n'est pas quasi-statique puisque la température n'est pas nécessairement uniforme. Néanmoins certains candidats ont pu apprendre que l'hypothèse de validité de $P.V_\gamma = \text{cste}$ est que la transformation soit quasi-statique. Il faudrait alors démontrer que pour avoir $P.V_\gamma = \text{cste}$, il est nécessaire que la température soit uniforme, ce qui ne me semble pas le cas du moment qu'on a au moins un équilibre thermodynamique local.

$$8^\circ) \quad m.zg = P_0.\pi.a^2.[\gamma - 1] = P_0.\pi.a^2.[\gamma - 1] \approx P_0.\pi.a^2.[1 - \gamma - 1] = - P_0.\pi.a^2.\gamma.$$

Soit : $m.zg = m.\varepsilon g = - P_0.\pi.a^2.\gamma$. On a donc une solution sinusoïdale en ε :

$$\varepsilon = \Delta z.\cos, \text{ soit) } .$$

$$9^\circ) \quad \gamma - 1]) \text{ qui donne nécessairement } \rightarrow .$$

10°) La transformation n'est peut-être pas tant équilibrée que cela.

Il peut y avoir de la convection.

Les forces de frottements peuvent être d'expression plus complexe (viscosité, solide...).

L'adiabaticité n'est sans doute pas parfaite.

Il y aura donc de l'irréversibilité...