

DM 4 : Thermique et équilibres chimiques

EXERCICE 1 : Barre de conduction

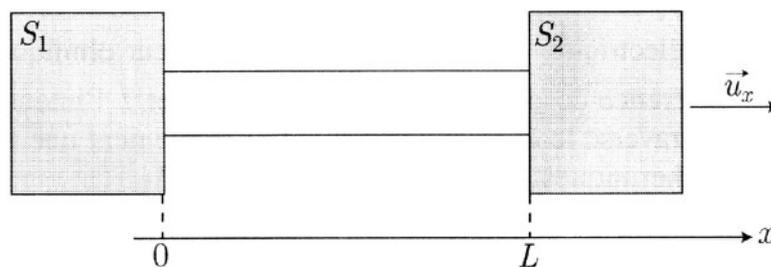
Une barre homogène, de masse volumique ρ , de capacité thermique massique c , de conductivité thermique λ (tous paramètres supposés invariants), est modélisée par un cylindre de longueur L et de section droite Σ .

Les parois latérales du cylindre sont calorifugées de telle sorte que les pertes thermiques latérales sont négligeables; en revanche, chaque extrémité de la barre est en contact avec un thermostat.

L'axe Ox est choisi parallèlement à la génératrice du cylindre; l'abscisse $x = 0$ étant prise à l'extrémité de la barre en contact avec le thermostat S_1 , l'autre extrémité de la barre est alors d'abscisse $x = L$ en contact avec le thermostat S_2 .

$T(x, t)$ est la température thermodynamique de la barre en un point d'abscisse x à l'instant t .

Les thermostats S_1 et S_2 imposent les températures $T_1 = T_1(0, t)$ et $T_2 = T_2(L, t)$.



1. Bilan énergétique

Dans la barre métallique modélisée précédemment, la conduction thermique est unidirectionnelle, le vecteur densité de courant thermique \vec{j}_Q suivant la loi de Fourier :

$$\vec{j}_Q = -\overrightarrow{\text{grad}} T(x, t) \text{ avec } \vec{j}_Q = j_Q(x, t) \vec{u}_x$$

- (a) Effectuer un bilan d'énergie sur une tranche élémentaire de conducteur, comprise entre les abscisses x et $x + dx$ et établir une relation entre $\frac{\partial j_Q}{\partial x}$ et $\frac{\partial T}{\partial t}$.
- (b) En déduire l'équation aux dérivées partielles vérifiée par la température $T(x, t)$:

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

Expliciter D et donner son unité.

- (c) Dans cette seule question, les deux thermostats ont des capacités thermiques infinies. En déduire :
- que les thermostats imposent alors des températures T_1 et T_2 constantes ;
 - la distribution de température $T(x)$ dans la barre, en régime permanent (on peut supposer $T_1 > T_2$ et faire apparaître dans $T(x)$ un signe pertinent) ;
 - la résistance thermique R_{th} de la barre métallique, après avoir rappelé sa définition.

Dans les deux questions qui suivent, les deux thermostats, de conductivité infinie, ont la même capacité thermique C , non infinie mais très grande devant la capacité thermique totale de la barre ; l'ensemble constitué par les thermostats et la barre est parfaitement calorifugé. Le thermostat S_1 a une température initiale T_{10} et le thermostat S_2 a une température initiale T_{20} .

- (d) Quelles conséquences, sur les températures des thermostats et de la barre, les différentes hypothèses faites à propos des thermostats entraînent-elles ?
- (e) Montrer que $\frac{dT_1}{dt} = -\frac{dT_2}{dt}$ et établir les expressions des températures $T_1(t)$ et $T_2(t)$ des thermostats au cours du temps (on supposera que $T_{10} > T_{20}$ et on écrira $T_1(t)$ et $T_2(t)$ sous des formes physiquement pertinentes à l'aide de T_{10} , T_{20} , t et d'un temps τ à exprimer).

2. Bilan entropique

On considère, d'abord, entre les instants t et $t + dt$, une tranche élémentaire de la barre comprise entre les abscisses x et $x + dx$.

- (a) Exprimer successivement :
- la variation d'entropie dS de la tranche élémentaire (supposée indilatable) pendant dt en fonction, entre autres, de $\frac{\partial T}{\partial t}$;
 - l'entropie échangée $\delta S_{\text{éch}}$ par la tranche élémentaire pendant dt , en fonction de $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{j_Q}{T} \right)$;
 - l'entropie créée δS_{cr} par la tranche élémentaire pendant dt en fonction de $\sigma(x, t)$, la quantité d'entropie créée par unité de volume et de temps.
- (b) En déduire la relation entre les grandeurs spatio-temporelles précédentes traduisant le bilan d'entropie local.

La fin du problème concerne la totalité de la barre uniquement dans le régime permanent de la partie 1.(c).

- (c) Exprimer $\sigma(x)$, l'entropie créée par unité de volume et de temps, en fonction de x et des données. En déduire la quantité totale S_{cr} d'entropie créée dans la barre par unité de temps.
- (d) Évaluer directement l'entropie échangée $S_{\text{éch}}$ par la barre avec les thermostats par unité de temps.
- (e) Déduire des questions précédentes la variation ΔS d'entropie de la barre par unité de temps. Ce résultat était-il prévisible ?

EXERCICE 2 : Ebullition d'eau en convection forcée dans un tube échangeur

Dans ce problème, on se propose d'étudier les transferts thermiques dans un tube cylindrique pouvant composer un échangeur thermique. Cet échangeur, appelé aussi tube vaporiseur, permet de produire de la vapeur d'eau, laquelle peut servir à alimenter un processus industriel.

Dans l'ensemble du problème, la pression est constante, égale à la pression atmosphérique.

I. Transfert thermique dans un milieu homogène – Loi de Fourier

La loi de Fourier est une relation linéaire reliant en tout point d'un milieu matériel homogène, de conductivité thermique λ , le vecteur densité surfacique de flux thermique \vec{j} et le gradient de température $\overline{\text{grad}T}$ par :

$$\vec{j} = -\lambda \overline{\text{grad}T}$$

I.1. Justifier la présence du signe (-) en facteur du gradient de température dans la loi de Fourier.

I.2. Donner l'expression du flux thermique élémentaire $d\phi$ traversant l'élément de surface dS , de normale extérieure \vec{n} .

I.3. Les lignes de flux sont les courbes tangentes, à chaque instant, au vecteur densité surfacique de flux thermique \vec{j} .

Montrer que les lignes de flux sont perpendiculaires aux isothermes.

I.4. Soit un solide indéformable de volume V , limité par une surface S . Ce solide a une conductivité thermique λ , une capacité thermique massique c et une masse volumique ρ . On appelle p_{th} (W m^{-3}) la densité volumique de puissance thermique dégagée à l'intérieur du solide. L'application du premier principe de la thermodynamique permet d'écrire la relation suivante :

$$\iiint_V \rho c \frac{\partial T}{\partial t} dV + \iint_S \vec{j} \cdot \vec{n} dS = \iiint_V p_{th} dV$$

Préciser très clairement, en termes de *production*, *stockage* et *échange*, la signification physique des 3 termes de cette équation.

En utilisant la loi de Fourier, établir l'équation de la diffusion thermique.

Que devient cette équation dans le cas d'un milieu solide homogène et isotrope, dont la conductivité thermique est indépendante de la température ?

I.5. Ecrite sous la forme (1), l'équation de la diffusion thermique fait apparaître un paramètre habituellement noté a :

$$\frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} = \Delta T + \frac{p_{th}}{\lambda}. \quad (1)$$

Quel est le nom et la dimension du paramètre a ? Exprimer a en fonction de λ , ρ et c .

II. Transfert thermique dans un tube

Soit un tube de rayon intérieur r_1 et de rayon extérieur r_2 , infiniment long, de conductivité thermique λ . Les conditions thermiques sont telles que $T = T_1$ en $r = r_1$ et $T = T_2$ en $r = r_2$ (figure 1).

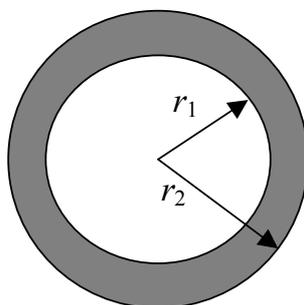


Figure 1

II.1. L'équation de la diffusion thermique à laquelle obéit le champ de température à l'intérieur du tube, est la suivante :

$$\frac{1}{r} \frac{dT}{dr} + \frac{d^2T}{dr^2} = 0.$$

Préciser les hypothèses qui président à l'établissement de cette équation.

Déterminer $T(r)$. En déduire l'expression du flux thermique ϕ à travers une surface cylindrique coaxiale de rayon r ($r_1 \leq r \leq r_2$) et de longueur L . Pourquoi ce flux est-il constant ?

II.2. Par analogie avec la loi d'Ohm, la résistance thermique R_{th} du tube est définie par la relation :

$$T_1 - T_2 = R_{th} \phi.$$

Donner l'expression de la résistance R_{th} et préciser son unité.

Donner une représentation schématique de cette relation, sous la forme d'un circuit électrique en précisant clairement l'analogie entre courant et potentiel électriques, et température et flux thermiques. Cette analogie sera largement utilisée dans la suite du problème.

II.3. Que devient l'équation de la diffusion thermique donnée à la question II.1 si une densité de puissance p_{th} ($W m^{-3}$) est produite dans le matériau formant le tube ?

La résoudre en utilisant les mêmes conditions aux limites que précédemment.

Que devient la notion de résistance thermique ?

III. Ebullition de l'eau en convection forcée

Dans cette partie, on admettra que le tube est parfaitement isolé sur sa paroi extérieure, c'est à dire en $r = r_2$.

Le tube de résistivité électrique ξ_{elec} est parcouru par un courant d'intensité I (A) constante.

III.1. Calculer p_j la puissance dissipée par effet joule, par unité de longueur de tube.

III.2. La puissance dissipée par effet joule sert à réchauffer de l'eau qui s'écoule dans le tube avec un débit volumique q . Soit $T_{eau}(x)$ la température de l'eau que l'on supposera fonction uniquement de la position x le long de l'axe de la canalisation. L'origine est prise dans la section d'entrée de l'eau dans le tube. On néglige les pertes de charges dans la canalisation. La pression est constante et égale à la pression atmosphérique $P = P_{atm}$.

Montrer que la température de l'eau obéit à l'équation suivante :

$$\rho_{eau} c_{eau} q \frac{dT_{eau}}{dx} = I^2 \frac{\xi_{elec}}{\pi(r_2^2 - r_1^2)}$$

ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau et c_{eau} sa capacité thermique massique. Ces grandeurs sont supposées constantes.

Avec $T_0 = T_{eau}(x = 0) = 293$ K, calculer la position x_c dans le tube, telle que $T_{eau} = 393$ K.

On donne : $q = 3,92 \cdot 10^{-6} m^3 s^{-1}$; $\xi_{elec} = 1350 \mu\Omega cm$; $I = 40$ A ; $\rho_{eau} = 10^3 kg m^{-3}$;

$c_{eau} = 4.18 \cdot 10^3 J kg^{-1} K^{-1}$; $r_1 = 5$ mm et $r_2 = 5.5$ mm.

Que se passe-t-il pour $x > x_c$?

III.3. Soit $L_v = 2250$ kJ kg⁻¹ l'enthalpie massique de changement d'état de l'eau à $P = P_{atm}$. Calculer la longueur de tube d nécessaire pour obtenir de la vapeur. Tracer l'allure du profil de température $T_{eau}(x)$ de l'eau dans un tube de longueur totale égale à 20 m.

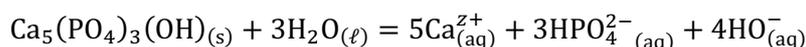
En fait, la longueur réelle de tube nécessaire pour obtenir de la vapeur est supérieure à celle calculée ci-dessus. Pourquoi ?

EXERCICE 3 : Solubilité des os

L'hydroxyapatite phosphocalcique, plus couramment appelée hydroxyapatite, est l'espèce principale constituant la partie minérale des os. Sa formule chimique est : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.

- 1) Sachant que les anions constitutifs de l'hydroxyapatite sont l'ion phosphate PO_4^{3-} et l'ion hydroxyde HO^- , déterminer la charge du cation calcium, c'est-à-dire la valeur de z dans la notation Ca^{z+} .

En raison des propriétés basiques de l'ion phosphate, la dissolution de l'hydroxyapatite dans l'eau jusqu'à saturation peut être modélisée par l'équation suivante :



La constante d'équilibre associée à cette équation vaut : $K^\circ = 10^{-62,7}$ à 25°C.

- 2) On dissout de l'hydroxyapatite dans de l'eau initialement pure à 25°C jusqu'à obtention d'une solution saturée. Déterminer les concentrations des trois ions créés par cette réaction à l'équilibre.
- 3) En déduire la solubilité s de l'hydroxyapatite en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, c'est-à-dire la quantité maximale d'hydroxyapatite que l'on peut dissoudre divisée par le volume de la solution en litre.

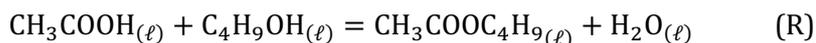
On considère maintenant une solution aqueuse contenant des concentrations identiques de tous les ions de l'hydroxyapatite : $[\text{Ca}^{z+}] = [\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{HO}^-] = C_0$, ainsi que d'autres ions non précisés.

- 4) Dans chacun des trois cas suivants, déterminer si on doit s'attendre à observer ou non une précipitation d'hydroxyapatite et, si c'est le cas, évaluer la quantité de solide qui devrait se former (par une méthode d'analyse numérique si nécessaire) : a) $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b) $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; c) $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

EXERCICE 4 : Rendement d'une estérification

Lorsqu'on mélange un acide carboxylique avec un alcool, on observe la formation d'un ester. La réaction porte le nom d'estérification.

Par exemple, l'estérification de l'acide éthanoïque par le butan-1-ol s'écrit :



Lorsqu'elle évolue dans le sens indirect, la réaction est appelée hydrolyse des esters.

Que l'on réalise la réaction à température ambiante ou bien en portant le mélange à ébullition, la constante d'équilibre de (R) reste pratiquement constante. On considérera que sa valeur est égale à $K^\circ = 4$ à toute température.

La réaction étant réalisée sans solvant et dans des conditions où le mélange liquide reste homogène, la valeur de K° donnée précédemment est valable en **convention mélange**. Dans ce cas, on admettra que l'activité de chaque espèce du mélange est approximativement égale à sa fraction molaire.

Dans un ballon, on introduit $V_1 = 60,0 \text{ mL}$ d'acide éthanoïque et $V_2 = 80,0 \text{ mL}$ de butan-1-ol.

- 1) Déterminer la composition du système attendue dans l'état final. Quel est le rendement de la synthèse de l'ester par rapport au butan-1-ol ?

À température ambiante et en l'absence de catalyseur, on constate que la transformation est extrêmement lente, puisqu'il faut plusieurs mois pour atteindre l'état d'équilibre.

Afin d'accélérer la réaction, on peut mettre en œuvre deux moyens très efficaces : ajouter un catalyseur (acide organique) et porter le mélange à ébullition (en surmontant le ballon d'un réfrigérant, afin de réaliser un montage à reflux). Dans ces conditions, l'équilibre peut alors être atteint en quelques heures.

- 2) Dans ces nouvelles conditions expérimentales, doit-on s'attendre à une augmentation, une diminution ou une invariance du rendement ?

Afin d'augmenter le rendement, on propose d'ajouter un grand excès d'acide éthanoïque au mélange initial.

- 3) Montrer que cette méthode conduit effectivement à un déplacement d'équilibre favorable à l'augmentation du rendement, mais qu'il est impossible que celui-ci atteigne exactement la valeur 100%. À l'aide d'une simulation numérique, discuter de l'efficacité de cette méthode en fonction de la quantité d'acide acétique ajoutée.

Une autre méthode pour augmenter le rendement serait d'éliminer de l'eau du milieu réactionnel, par exemple en la piégeant par un agent desséchant.

- 4) Montrer que cette méthode conduit effectivement à un déplacement d'équilibre favorable à l'augmentation du rendement. Comparer avec la méthode précédente.

Données :

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\ell)}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_{(\ell)}$
Masses molaires / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	60,1	1,05
Masses volumiques / $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	74,1	0,810