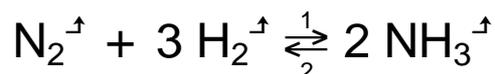


e3a 1999 MP Physique-chimie

Les calculatrices sont autorisées.
De nombreuses questions sont indépendantes.

Premier problème

Synthèse de l'ammoniac



Ces gaz seront supposés parfaits.
On prendra la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

I Grandeurs standards

1) On donne à $25 \text{ }^{\circ}\text{C} = 298,15 \text{ K}$:

	N_2^{\uparrow}	H_2^{\uparrow}	NH_3^{\uparrow}
Entropie molaire standard S_m° en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	191,3	130,4	192,2

Déterminer les entropies standards de formation $\Delta_f S^{\circ}$ de N_2^{\uparrow} , H_2^{\uparrow} et NH_3^{\uparrow} à $298,15 \text{ K}$.

2) Préfère-t-on utiliser en général les $\Delta_f S^{\circ}$ ou les S_m° , pourquoi ?

3) On donne à $25 \text{ }^{\circ}\text{C} = 298,15 \text{ K}$:

	N_2^{\uparrow}	H_2^{\uparrow}	NH_3^{\uparrow}
Enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G^{\circ}$ en kJ.mol^{-1}	0	0	-16,47

Déterminer les enthalpies standards de formation $\Delta_f H^{\circ}$ de N_2^{\uparrow} , H_2^{\uparrow} et NH_3 à $298,15 \text{ K}$.

4) On admet que, dans le domaine de température que l'on aura à considérer, on a, à peu près :

	N_2^{\uparrow}	H_2^{\uparrow}	NH_3^{\uparrow}
Capacité thermique molaire standard, à pression constante, $C_{p,m}^{\circ}$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	29,4	29,1	38,9

Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^{\circ}$ de l'équilibre $\text{N}_2^{\uparrow} + 3 \text{H}_2^{\uparrow} \xrightleftharpoons[2]{1} 2 \text{NH}_3^{\uparrow}$ à 450 K .

5) Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^{\circ}$ de l'équilibre $\text{N}_2^{\uparrow} + 3 \text{H}_2^{\uparrow} \xrightleftharpoons[2]{1} 2 \text{NH}_3^{\uparrow}$, toujours à 450 K .

6) En déduire la constante $K^{\circ}(T)$ de l'équilibre $\text{N}_2^{\text{g}} + 3 \text{H}_2^{\text{g}} \xrightleftharpoons{\frac{1}{2}} 2 \text{NH}_3^{\text{g}}$:

- a) à 298,15 K;
- b) à 450 K.

7) Conclure quant au déplacement de l'équilibre chimique par augmentation de la température de 298,15 K à 450 K.

8) Aurait-on pu le prédire à partir des résultats du 1 3) uniquement ? Discuter.

9) Un industriel souhaitant synthétiser l'ammoniac peut-il en déduire la température qu'il aurait intérêt à choisir ?

II Affinité chimique

1) Calculer numériquement la variance v dans le cas le plus général de l'existence de l'équilibre $\text{N}_2^{\text{g}} + 3 \text{H}_2^{\text{g}} \xrightleftharpoons{\frac{1}{2}} 2 \text{NH}_3^{\text{g}}$. Interpréter.

2) Dans quel sens l'équilibre $\text{N}_2^{\text{g}} + 3 \text{H}_2^{\text{g}} \xrightleftharpoons{\frac{1}{2}} 2 \text{NH}_3^{\text{g}}$ se déplace-t-il si on augmente la pression ?

3) Exprimer l'affinité chimique \mathcal{A} de la réaction $\text{N}_2^{\text{g}} + 3 \text{H}_2^{\text{g}} \xrightleftharpoons{\frac{1}{2}} 2 \text{NH}_3^{\text{g}}$ en fonction de son $K^{\circ}(T)$, de la température T , de la pression P et des fractions molaires des gaz : x_{N_2} , x_{H_2} et x_{NH_3} .

4) Que signifie un signe positif pour l'affinité chimique \mathcal{A} ?

5) Combien vaut \mathcal{A} à l'équilibre ?

III Rendement de la synthèse

On part d'un mélange contenant initialement 1 mole de dihydrogène et a moles de diazote, donc sans ammoniac au début.

On maintient définitivement la température T à 450 K et la pression P à 2 bars.

1) Par un calcul différentiel sur les fractions molaires, trouver a pour que la fraction molaire d'ammoniac x_{NH_3} soit maximale. On ne demande pas de calculer x_{NH_3} .

2) Le diazote étant moins onéreux que le dihydrogène, on peut préférer s'intéresser au maximum de moles d'ammoniac que l'on peut espérer à partir d'une mole de dihydrogène. Il faut donc calculer a pour que n_{NH_3} soit maximal. Un calcul littéral étant délicat, on se limitera à une recherche purement numérique.

- a) Par une résolution numérique, calculer n_{NH_3} (3 chiffres significatifs exacts suffiront) pour a variant de 0 à 2 de 0,2 en 0,2. Il est fortement conseillé de vérifier à chaque fois la vraisemblance de la valeur numérique trouvée.

b) En déduire l'ordre de grandeur de a rendant n_{NH_3} maximal.

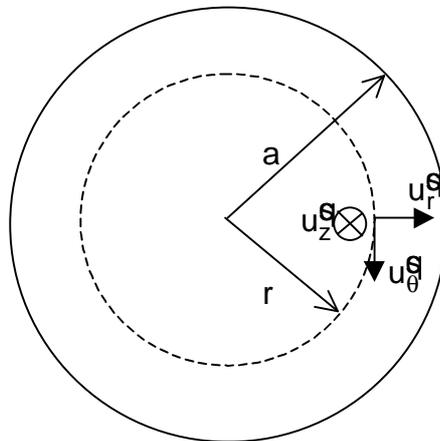
Remarque : une autre méthode (calcul différentiel) permet de déterminer exactement cette valeur de a .

3) Déduire du III 2) le sens de déplacement de l'équilibre $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ lors d'un ajout d'une petite quantité de diazote. Discuter : peut-il y avoir exaltation aussi bien que modération ?

Deuxième problème

Etude thermodynamique d'un tube cylindrique

Question préliminaire : Quelles sont les qualités que l'on peut attendre d'un bon modèle physique ?



On considère un tube cylindrique de révolution, de longueur infinie et de rayon intérieur a . Ce tube est rempli d'un gaz parfait de masse volumique ρ et de capacité thermique massique à pression constante c_p , supposées constantes sauf indication contraire.

On utilisera les coordonnées cylindriques classiques $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z)$.

I Conduction (ou diffusion) thermique

On se place ici à pression constante.

On rappelle la loi de Fourier : $\vec{j}_{\text{th}} = -\lambda_g \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T$, T étant la température et λ_g la conductivité thermique du gaz, constante positive.

1) La loi de Fourier est-elle un postulat à admettre, un théorème démontrable ou une loi expérimentale approchée ?

2) Que représente \vec{j}_{th} , quelle est son unité ?

3) Quelle est la signification physique du signe - de la loi de Fourier ?

4) En admettant qu'une variation de la température T du gaz ne puisse provenir que d'une conduction thermique, il est demandé d'établir par un bilan énergétique une relation supplémentaire entre T et les composantes de \vec{j}_{th} à l'intérieur du cylindre :

a) si la conduction thermique est longitudinale : $T = T(z,t)$;

b) si la conduction thermique est radiale : $T = T(r,t)$.

5) En déduire une équation différentielle linéaire en T :

a) si la conduction thermique est longitudinale;

b) si la conduction thermique est radiale.

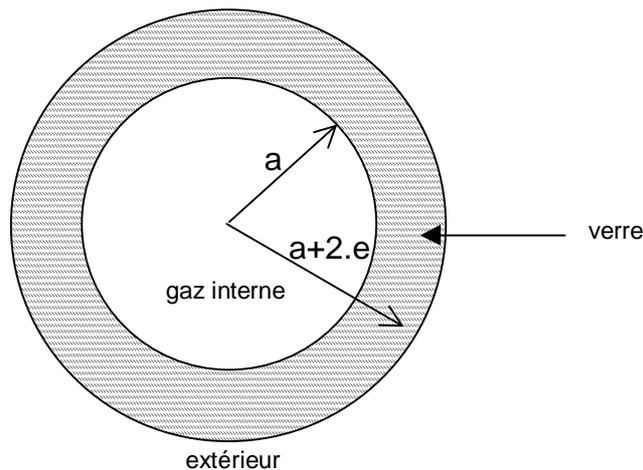
6) Application numérique :

Dans le cas d'une conduction thermique radiale, on suppose que la température est maintenue constante, d'une part sur la surface $r = \frac{a}{2}$: $T\left(\frac{a}{2}\right) = 300$ K, et d'autre part sur la surface $r = a$: $T(a) = 400$ K. Calculer numériquement T en $r = \frac{3 \cdot a}{4}$ en régime stationnaire.

7) Critiquer ce modèle radial.

II Conducto-convection thermique : 1^{er} cas

Le cylindre de gaz est entouré d'une épaisseur $2 \cdot e$ de verre de conductivité thermique λ_v .



On se placera en régime stationnaire avec les hypothèses suivantes :

la température T_0 est uniforme dans le gaz interne en convection forcée;

la température varie entre T_1 et T_2 dans l'épaisseur de verre;

la température extérieure est uniforme : T_{ext} (convection naturelle).

Le transfert thermique reste radial.



1) On rappelle la loi thermodynamique de Newton, en valeur absolue : $j_{\text{th}} = h \cdot \Delta T$ où h est le coefficient surfactive de transmission thermique, et ΔT représente la variation de température de part et d'autre de l'interface. On notera h_{gv} et h_{vext} les deux coefficients correspondant aux deux interfaces gaz interne-verre et verre-extérieur.

De quoi dépendent ces coefficients h_{gv} et h_{vext} ?

2) En écrivant la conservation de la puissance thermique, écrire les équations reliant les variations de températures $T_0 - T_1$, $T_1 - T_2$ et $T_2 - T_{ext}$ en fonction de a , e et des coefficients λ_v , h_{gv} et h_{vext} .

3) Définir et calculer la résistance thermique R_{th} pour une longueur L de cette enveloppe de verre.

4) A quelle condition sur a , λ_v et h_{vext} cette résistance thermique R_{th} peut-elle présenter un minimum R_{thmin} en fonction de e ?

5) Interpréter l'existence de ce minimum. A quoi peut servir une telle résistance thermique minimum ?

6) Applications numériques.

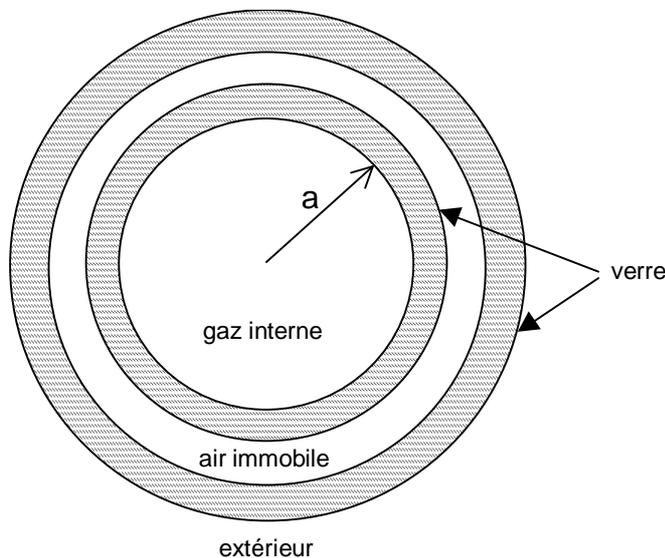
$L = 1$ m, $a = 5$ cm, $\lambda_v = 1$ S. I., $h_{gv} = 100$ S. I. et $h_{vext} = 10$ S. I.

a) Calculer numériquement R_{th} pour $e = 1$ cm.

b) Calculer numériquement R_{thmin} et l'épaisseur e_{min} correspondante.

III Conducto-convection thermique : 2^{ème} cas

Le cylindre de gaz est entouré d'une épaisseur e de verre de conductivité thermique λ_v , puis d'une épaisseur e d'air immobile de conductivité thermique λ_a et enfin d'une nouvelle épaisseur e du même verre (principe du vase de Dewar).



On se placera en régime stationnaire avec les hypothèses suivantes :

la température T_0 est uniforme dans le gaz interne (convection forcée);

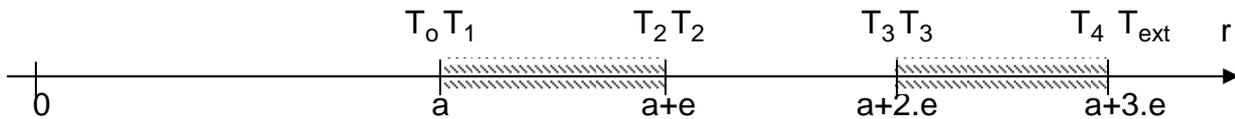
la température varie entre T_1 et T_2 dans l'épaisseur interne de verre;

la température varie entre T_2 et T_3 dans l'épaisseur d'air immobile (sans convection);

la température varie entre T_3 et T_4 dans l'épaisseur externe de verre;

la température extérieure est uniforme : T_{ext} (convection naturelle).

Le transfert thermique reste radial.



- 1) On reprend les notations du II pour les deux coefficients surfaciques de transmission thermique correspondant aux interfaces gaz-verre et verre-extérieur : h_{gv} et h_{vext} .
Ecrire toutes les relations existant entre les températures, a , e et les coefficients λ_v , λ_a , h_{gv} et h_{vext} .
- 2) Définir et calculer la résistance thermique R_{th} pour une longueur L de cet ensemble verre-air-verre.
- 3) Application numérique.
 $L = 1$ m, $a = 5$ cm, $e = 1$ cm, $\lambda_v = 1$ S. I., $\lambda_a = 0,026$ S. I., $h_{gv} = 100$ S. I. et $h_{vext} = 10$ S. I.
Calculer numériquement R_{th} .
- 4) Comparer les résultats du II 6) a) et du III 3). Quel est l'intérêt de ce deuxième dispositif ?
- 5) Que risquerait-il de se passer si l'épaisseur d'air emprisonné était beaucoup plus grande ? Qu'elle en serait la conséquence pour R_{th} ?
- 6) Serait-il intéressant d'opérer avec de l'air emprisonné sous faible pression ?
- 7) Les faces interne et externe du vase de Dewar sont parfois argentées (bouteille "Thermos"), pourquoi ?

IV Compression

La masse volumique ρ du gaz ne pourra plus être considérée ici comme constante.

La capacité thermique massique à volume constant c_v est égale à $\frac{c_p}{\gamma}$ et est constante.

Le cylindre n'est plus de longueur infinie : il est fermé à gauche par un bouchon fixe et à droite par un piston mobile de masse m .

Le cylindre est d'axe de symétrie horizontal, on négligera l'influence de la pesanteur et la convection : on admettra que le problème se limite à une seule dimension d'espace z .

Il ne sera plus nécessaire de considérer une quelconque épaisseur à la paroi latérale du cylindre car on admet qu'elle est parfaitement athermane. De même le bouchon et le piston seront imperméables à tout transfert thermique. Les transformations seront donc adiabatiques mais pas nécessairement toujours réversibles.

La position de la face interne du bouchon est repérée par l'abscisse 0.

La position de la face interne du piston est repérée par l'abscisse z .

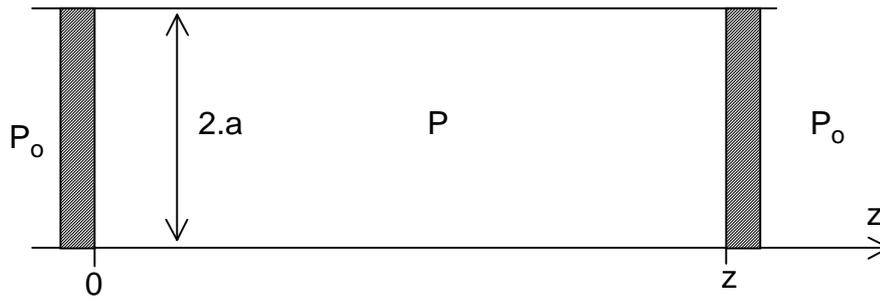
Le gaz interne est parfait et a un volume $V = \pi \cdot a^2 \cdot z$.

La pression extérieure est P_0 .

On supposera que les mouvements ne seront jamais si rapides que la notion de pression P , la même en tous points du gaz mais pouvant varier au cours du temps, perde son sens : le gaz sera équilibre.

On admettra que lors d'une transformation adiabatique, même non réversible, d'un gaz équilibre on a $P \cdot V^\gamma = \text{cste}$.

Le piston glissera sans frottements, sauf indication contraire.



- 1) Partant d'une situation d'équilibre ($T = T_0$ et $P = P_0$, en tous points du gaz) avec $z = z_0$, on déplace le piston de droite d'une distance Δz vers la droite et on le lâche aussitôt sans vitesse initiale. En appliquant le théorème de la résultante cinétique au piston, écrire l'équation différentielle en z de son mouvement, sans chercher à la résoudre.
 - 2) Exprimer le travail δW_{g+p} reçu par l'ensemble {gaz interne + piston de droite} lors d'une variation dz de z en fonction des pressions P ou P_0 .
 - 3) Exprimer le travail δW_g reçu par le seul gaz interne lors d'une variation dz de z en fonction des pressions P ou P_0 .
 - 4) En appliquant le théorème de l'énergie cinétique au piston, retrouver le résultat du IV 1).
 - 5) Cette évolution est-elle réversible, c'est à dire invariante par renversement du temps ?
 - 6) On a supposé que la pression P pouvait être considérée comme uniforme. En est-il nécessairement de même pour la température T ?
 - 7) Cette évolution est-elle quasi-statique (c'est à dire que le gaz est à tout instant en équilibre en son sein) ?
 - 8) On suppose ici que le déplacement initial est faible ($\Delta z \ll z_0$) : la vitesse du piston sera donc faible. Résoudre l'équation en $z(t)$. On pourra poser $z = z_0 + \varepsilon$, avec $\varepsilon \ll z_0$.
 - 9) Le piston glisse maintenant avec des frottements fluides. On admettra qu'il subit une force proportionnelle et opposée à sa vitesse : $-k \cdot \dot{z} \cdot \vec{u}_z$.
- Reprendre la question IV 1). Vers quelle valeur tendra z au bout d'un long temps ?
- 10) Critiquer ces modèles.