

Corrigé

e3a 1999 MP/PC physique-chimie

Premier problème

I Grandeurs standards

1) Puisqu'il s'agit de corps simples, $\Delta_f S^\circ(\text{H}_2^\dagger) = \Delta_f S^\circ(\text{N}_2^\dagger) = 0$.

$\Delta_r S^\circ$ de la réaction $\text{N}_2^\dagger + 3 \text{H}_2^\dagger \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3^\dagger$ peut s'écrire de deux manières :

$$\Delta_r S^\circ = 2.S_m^\circ(\text{NH}_3^\dagger) - 3.S_m^\circ(\text{H}_2^\dagger) - S_m^\circ(\text{N}_2^\dagger) = 2.\Delta_f S^\circ(\text{NH}_3^\dagger) - 3.\Delta_f S^\circ(\text{H}_2^\dagger) - \Delta_f S^\circ(\text{N}_2^\dagger)$$

$$\text{Donc : } \Delta_f S^\circ(\text{NH}_3^\dagger) = \frac{2.S_m^\circ(\text{NH}_3^\dagger) - 3.S_m^\circ(\text{H}_2^\dagger) - S_m^\circ(\text{N}_2^\dagger) + 3.\Delta_f S^\circ(\text{H}_2^\dagger) + \Delta_f S^\circ(\text{N}_2^\dagger)}{2}$$

$$\Delta_f S^\circ(\text{NH}_3^\dagger) = \frac{2 \times 192,2 - 3 \times 130,4 - 191,3 + 3 \times 0 + 0}{2}$$

$$\text{Soit : } \Delta_f S^\circ(\text{NH}_3^\dagger) = -99,1 \text{ ou } -99,05 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

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, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2^\dagger) = \Delta_f H^\circ(\text{N}_2^\dagger) = 0$.

$$\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3^\dagger) = \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3^\dagger) - T.\Delta_f S^\circ(\text{NH}_3^\dagger) \text{ et donc :}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3^\dagger) = \Delta_f G^\circ(\text{NH}_3^\dagger) + T.\Delta_f S^\circ(\text{NH}_3^\dagger) = -16,47 + 298,15 \times (-99,05) \times 10^{-3}$$

$$\text{Soit } \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3^\dagger) = -46,0(0) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4) $\frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT} = \Delta_r C_p^\circ(T)$ et donc $\Delta_r H^\circ(T') - \Delta_r H^\circ(T) = \int_T^{T'} \Delta_r C_p^\circ(T).dT$, d'où :

$$\Delta_r H^\circ(T') = \Delta_r H^\circ(T) + \int_T^{T'} \Delta_r C_p^\circ(T).dT$$

$$\Delta_r H^\circ(T') = \Delta_r H^\circ(T) + \int_T^{T'} [2.C_{p,m}^\circ(\text{NH}_3^\dagger) - 3.C_{p,m}^\circ(\text{H}_2^\dagger) - C_{p,m}^\circ(\text{N}_2^\dagger)].dT$$

$$\Delta_r H^\circ(T') = \Delta_r H^\circ(T) + \int_T^{T'} [2.38,9 - 3.29,1 - 29,4].dT$$

$$\Delta_r H^\circ(T') = \Delta_r H^\circ(T) + \int_T^{T'} [-38,9].dT = \Delta_r H^\circ(T) - 38,9.(T' - T)$$

ce qui donne avec $T' = 450$ K et $T = 298,15$ K :

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

$$\Delta_r H^\circ(450 \text{ K}) = 2. \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3^\ddagger \text{ à } 298,15 \text{ K}) - 5 910 = -2.46 000 - 5 910$$

$$\boxed{\Delta_r H^\circ(450 \text{ K}) = -97,9(1) \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$5) \quad \frac{d\Delta_r S^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T} \text{ et donc } \Delta_r S^\circ(T') - \Delta_r S^\circ(T) = \int_T^{T'} \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T}.dT, \text{ doù :}$$

$$\Delta_r S^\circ(T') = \Delta_r S^\circ(T) + \int_T^{T'} \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T}.dT$$

$$\Delta_r S^\circ(T') = \Delta_r S^\circ(T) + \int_T^{T'} \frac{2.C_{p,m}^\circ(\text{NH}_3^\ddagger) - 3.C_{p,m}^\circ(\text{H}_2^\ddagger) - C_{p,m}^\circ(\text{N}_2^\ddagger)}{T}.dT$$

$$\Delta_r S^\circ(T') = \Delta_r S^\circ(T) + \int_T^{T'} \frac{-38,9}{T}.dT$$

$$\Delta_r S^\circ(T') = \Delta_r S^\circ(T) - 38,9.\ln\left(\frac{T'}{T}\right).$$

ce qui donne avec $T' = 450$ K et $T = 298,15$ K :

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

$$\Delta_r S^\circ(450 \text{ K}) = 2. \Delta_f S^\circ(\text{NH}_3^\ddagger \text{ à } 298,15 \text{ K}) - 16,01 = -2.99,05 - 16,01$$

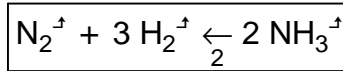
$$\boxed{\Delta_r S^\circ(450 \text{ K}) = -214(,1) \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}$$

$$6) \quad K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{R.T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{R.T} + \frac{\Delta_r S^\circ(T)}{R}\right):$$

$$a) K^{\circ}(298,15 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{-2 \times 46\,000}{8,314 \times 298,15} - \frac{2 \times 99,05}{8,314}\right), \text{ soit } \boxed{K^{\circ}(298,15 \text{ K}) = 5,9(0) \cdot 10^5};$$

$$b) K^{\circ}(450 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{-97910}{8,314 \times 450} - \frac{214,1}{8,314}\right), \text{ soit } \boxed{K^{\circ}(450 \text{ K}) = 1,517};$$

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



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 ($\text{N}_2^{\text{g}} + 3 \text{H}_2^{\text{g}} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3^{\text{g}}$) grâce à l'expression mathématique de la loi de Van't Hoff

Hoff $\boxed{\frac{d \ln K^{\circ}(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}(T)}{R \cdot T^2}}$, 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 $\boxed{v = 3}$. 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.

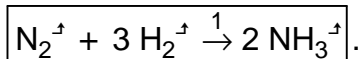
Remarque : on ne peut pas choisir n'importe quelles variables, en particulier il n'est possible de choisir indépendamment les trois fractions molaires.

2) La loi de Le Châtelier indique qu'une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de moles gazeuses, soit : $\boxed{\text{N}_2^{\text{g}} + 3 \text{H}_2^{\text{g}} \xrightarrow{1} 2 \text{NH}_3^{\text{g}}}$.

$$3) \mathcal{A}(\text{N}_2^{\text{g}} + 3 \text{H}_2^{\text{g}} \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3^{\text{g}}) = R \cdot T \cdot \ln(K^{\circ}(T)) - R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} \cdot a_{\text{H}_2}^3}\right), \text{ avec } a_i = \frac{P_i}{P^{\circ}} = \frac{x_i \cdot P}{P^{\circ}}$$

et $P^\circ = 1$ b. Soit $\mathcal{A} = R.T.\ln\left(\frac{x_{N_2} \cdot x_{H_2}^3 \cdot K^\circ(T) \cdot P^2}{x_{NH_3}^2 \cdot P^{\circ 2}}\right)$.

4) \mathcal{A} positive signifie qu'une évolution spontanée se fera dans le sens :



5) $\mathcal{A} = 0$ à l'équilibre.

III Rendement de la synthèse

1) On veut x_{NH_3} maximum, donc $dx_{NH_3} = 0$. Or :

D'une part $x_{NH_3} + x_{N_2} + x_{H_2} = 1$, soit $dx_{N_2} = -dx_{H_2} - dx_{NH_3} = -dx_{H_2}$;

D'autre part $\mathcal{A} = R.T.\ln\left(\frac{x_{N_2} \cdot x_{H_2}^3 \cdot K^\circ(T) \cdot P^2}{x_{NH_3}^2 \cdot P^{\circ 2}}\right) = 0$, soit $\frac{x_{N_2} \cdot x_{H_2}^3 \cdot K^\circ(450 \text{ K}) \cdot 2^2}{x_{NH_3}^2} = 1$

on en déduit $\frac{dx_{N_2}}{x_{N_2}} + 3 \cdot \frac{dx_{H_2}}{x_{H_2}} - 2 \cdot \frac{dx_{NH_3}}{x_{NH_3}} = 0 = \frac{dx_{N_2}}{x_{N_2}} + 3 \cdot \frac{dx_{H_2}}{x_{H_2}} = dx_{H_2} \cdot \left(\frac{3}{x_{H_2}} - \frac{1}{x_{N_2}}\right) = 0$

Et donc $x_{H_2} = 3 \cdot x_{N_2}$, ce qui donne pour les nombres de mole : $n_{H_2} = 3 \cdot n_{N_2}$, or la conservation de la matière impose que n_{H_2} ayant disparu = $1 - n_{H_2} = 3 \cdot n_{N_2}$ ayant disparu = $3 \cdot (a - n_{N_2})$

d'où $1 - 3 \cdot n_{N_2} = 3 \cdot a - 3 \cdot n_{N_2}$, soit $a = \frac{1}{3}$.

2)

a) On reprend $\frac{x_{N_2} \cdot x_{H_2}^3 \cdot K^\circ(450 \text{ K}) \cdot 2^2}{x_{NH_3}^2} = 1 = \frac{n_{N_2} \cdot n_{H_2}^3 \cdot K^\circ(450 \text{ K}) \cdot 4}{n_{NH_3}^2 \cdot (n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3})^2}$,

avec $1 - n_{H_2} = 3 \cdot (a - n_{N_2}) = \frac{3}{2} \cdot n_{NH_3}$, soit $n_{H_2} = 1 - \frac{3}{2} \cdot n_{NH_3}$ et $n_{N_2} = a - \frac{n_{NH_3}}{2}$

On a donc $\frac{\left(a - \frac{n_{NH_3}}{2}\right) \cdot \left(1 - \frac{3}{2} \cdot n_{NH_3}\right)^3 \cdot K^\circ(450 \text{ K}) \cdot 4}{n_{NH_3}^2 \cdot \left(1 - \frac{3}{2} \cdot n_{NH_3} + a - \frac{n_{NH_3}}{2} + n_{NH_3}\right)^2} = \frac{(2 \cdot a - n_{NH_3}) \cdot (2 - 3 \cdot n_{NH_3})^3 \cdot K^\circ(450 \text{ K})}{4 \cdot n_{NH_3}^2 \cdot (1 + a - n_{NH_3})^2} = 1$

La résolution numérique avec $K^\circ(450 \text{ K}) = 1,517\dots$ 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 $a = 1,0$.

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 $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \xrightarrow{1} 2 \text{NH}_3$ si $a < 1$ (modération) alors qu'il

se déplacera dans l'autre $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \xleftarrow{2} 2 \text{NH}_3$ 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) \vec{j}_{th} 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 $\boxed{\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}}$ = $\text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$.

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 $\vec{j}_{\text{th}} = j_{\text{th}}(z,t) \cdot \vec{u}_z$.

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 : $j_{\text{th}}(z,t) \cdot \pi \cdot a^2 - j_{\text{th}}(z+dz,t) \cdot \pi \cdot a^2 = \rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot \pi \cdot a^2 \cdot dz$, soit $\boxed{\frac{\partial j_{\text{th}}}{\partial z} = - \rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t}}$.

b) si la conduction thermique est radiale : $T = T(r,t)$ et $\vec{j}_{\text{th}} = j_{\text{th}}(r,t) \cdot \vec{u}_r$.

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 : $j_{\text{th}}(r,t) \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot L - j_{\text{th}}(r+dr,t) \cdot 2 \cdot \pi \cdot (r+dr) \cdot L = \rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot \pi \cdot L \cdot [(r+dr)^2 - r^2] \approx 2 \cdot \rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot \pi \cdot L \cdot r \cdot dr$,

$$\text{soit } \boxed{\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial r \cdot j_{th}}{\partial r} = -\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t}} .$$

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

a) si la conduction thermique est longitudinale : $j_{th} = -\lambda_g \cdot \frac{\partial T}{\partial z}$ et $\frac{\partial j_{th}}{\partial z} = -\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$, ce qui

$$\text{donne } \boxed{\lambda_g \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t}} .$$

b) Si la conduction thermique est radiale : $j_{th} = -\lambda_g \cdot \frac{\partial T}{\partial r}$ et $\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial r \cdot j_{th}}{\partial r} = -\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$, ce qui

$$\text{donne : } \boxed{\frac{\lambda_g}{r} \cdot \frac{\partial r \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)}{\partial r} = \rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t}} .$$

6) Modèle radial en régime stationnaire : $\frac{\lambda_g}{r} \cdot \frac{\partial r \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)}{\partial r} = 0$, soit $r \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right) = \text{cste1}$ et donc $T(r)$

= $\text{cste1} \cdot \ln(r) + \text{cste2}$ ou $T(r) = \text{cste1} \cdot \ln\left(\frac{r}{\text{cste3}}\right)$ pour éviter de mettre une grandeur dimensionnée dans un logarithme, avec :

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

$$T\left(\frac{a}{2}\right) = \text{cste1} \cdot \ln\left(\frac{a}{2}\right) + \text{cste2} = 300 \text{ K} = \text{cste1} \cdot \ln(a) + \text{cste2} + \text{cste1} \cdot \ln\left(\frac{1}{2}\right) = T(a) + \text{cste1} \cdot \ln\left(\frac{1}{2}\right),$$

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

$$\text{On cherche } T\left(\frac{3 \cdot a}{4}\right) = \text{cste1} \cdot \ln\left(\frac{3 \cdot a}{4}\right) + \text{cste2} = \text{cste1} \cdot \ln(a) + \text{cste2} + \text{cste1} \cdot \ln\left(\frac{3}{4}\right)$$

$$\text{Soit } T\left(\frac{3 \cdot a}{4}\right) = T(a) + \text{cste1} \cdot \ln\left(\frac{3}{4}\right) = T(a) + \frac{T(a) - T\left(\frac{a}{2}\right)}{\ln(2)} \cdot \ln\left(\frac{3}{4}\right) = 400 + \frac{100}{\ln(2)} \ln\left(\frac{3}{4}\right)$$

$$\text{Ce qui donne } \boxed{T\left(\frac{3 \cdot a}{4}\right) = 358,5 \text{ K}} \approx 358 \text{ K}.$$

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 : 1^{er} 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 \vec{j}_{th}) en régime stationnaire, quel que soit r , pour une longueur L de cylindre : $\frac{\Phi}{2.\pi.L} = r.j_{th}(r) = cste \forall r$.

* Pour l'interface gaz interne - verre : $\frac{\Phi}{2.\pi.L} = h_{gv}.(T_o - T_1).a$

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

* Dans le verre : $\Delta T \Rightarrow T(r) = cste1.\ln(r) + cste2$, avec :

$T_1 = T(a^+) = cste1.\ln(a) + cste2$ et $T_2 = T(a+2.e^-) = cste1.\ln(a+2.e) + cste2$

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

Or $\frac{\Phi}{2.\pi.L} = r.j_{th}(r) = -\lambda_v.r.\frac{dT}{dr} = -\lambda_v.cste1 = -\lambda_v.\frac{(T_2 - T_1)}{\ln \frac{a+2.e}{a}}$

* Et donc $\left(\frac{\Phi}{2.\pi.L} \right) = h_{gv}.(T_o - T_1).a = \frac{\lambda_v.(T_1 - T_2)}{\ln \frac{a+2.e}{a}} = h_{vext}.(T_2 - T_{ext}).(a + 2.e)$

3) $R_{th} = \frac{T_o - T_{ext}}{\Phi}$ par analogie avec la loi d'Ohm.

avec $T_o - T_{ext} = (T_o - T_1) + (T_1 - T_2) + (T_2 - T_{ext}) = \frac{\Phi}{2.\pi.L} \cdot \left(\frac{1}{a.h_{gv}} + \frac{\ln \frac{a+2.e}{a}}{\lambda_v} + \frac{1}{(a+2.e).h_{vext}} \right)$

Il vient donc $R_{th} = \frac{1}{2.\pi.L} \cdot \left(\frac{1}{a.h_{gv}} + \frac{\ln \frac{a+2.e}{a}}{\lambda_v} + \frac{1}{(a+2.e).h_{vext}} \right)$, on a une association en série de trois résistances thermiques.

4) $\frac{dR_{th}}{de} = \frac{1}{2.\pi.L} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_v} \frac{d \ln(a+2.e)}{de} + \frac{1}{h_{vext}} \cdot \frac{d \left(\frac{1}{a+2.e} \right)}{de} \right)$

$\frac{dR_{th}}{de} = \frac{1}{2.\pi.L} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_v} \cdot \frac{2}{a+2.e} + \frac{1}{h_{vext}} \cdot \frac{-2}{(a+2.e)^2} \right) = \frac{1}{\pi.L.(a+2.e)} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_v} - \frac{1}{h_{vext}.(a+2.e)} \right)$

Donc $\frac{dR_{th}}{de} = 0$ pour $\lambda_v = h_{vext} \cdot (a + 2 \cdot e)$, soit $e = \frac{\lambda_v}{2h_{vext}} - a$ qui doit être positif, ce qui implique qu'il n'existe un extremum qu'à condition que $\frac{\lambda_v}{h_{vext}} > a$. 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 $\left(\ln \frac{a+2 \cdot e}{a} \right)$ augmente avec e et l'amélioration de l'échange thermique dû à une surface extérieure plus grande $\left(\frac{1}{(a+2 \cdot e) \cdot h_{vext}} \right)$ diminue avec e .

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)

$$a) R_{th} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot L} \cdot \left(\frac{1}{a \cdot h_{gv}} + \frac{\ln \frac{a+2 \cdot e}{a}}{\lambda_v} + \frac{1}{(a+2 \cdot e) \cdot h_{vext}} \right)$$

$$R_{th} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot 1} \cdot \left(\frac{1}{5 \cdot 10^{-2} \cdot 100} + \frac{\ln \frac{5 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}}}{1} + \frac{1}{(5 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^{-2}) \cdot 10} \right)$$

$$\boxed{R_{th} = 0,313 \text{ ou } 0,3127 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}}$$

$$b) R_{thmin} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot L} \cdot \left(\frac{1}{a \cdot h_{gv}} + \frac{\ln \frac{a+2 \cdot e_{min}}{a}}{\lambda_v} + \frac{1}{(a+2 \cdot e_{min}) \cdot h_{vext}} \right)$$

$$\text{avec } e_{min} = \frac{\lambda_v}{2h_{vext}} - a = \frac{1}{10} - 5 \cdot 10^{-2}, \text{ soit } \boxed{e_{min} = 2,5 \text{ cm}}$$

$$R_{thmin} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot 1} \cdot \left(\frac{1}{5 \cdot 10^{-2} \cdot 100} + \frac{\ln \frac{5 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}}}{1} + \frac{1}{(5 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-2}) \cdot 10} \right)$$

$$R_{thmin} = 0,301(3) \text{ K}\cdot\text{W}^{-1} .$$

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

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

* Pour l'interface gaz interne - verre : $\frac{\Phi}{2\pi \cdot L} = h_{gv} \cdot (T_o - T_1) \cdot a$

* Pour l'interface verre - air extérieur : $\frac{\Phi}{2\pi \cdot L} = h_{vext} \cdot (T_4 - T_{ext}) \cdot (a + 3 \cdot e)$

* Dans la couche interne de verre : II 2) $\Rightarrow \frac{\Phi}{2\pi \cdot L} = -\lambda_v \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{\ln \frac{a+e}{a}}$

* Dans la couche d'air emprisonné : $\frac{\Phi}{2\pi \cdot L} = -\lambda_a \cdot \frac{(T_3 - T_2)}{\ln \frac{a+2e}{a+e}}$

* Dans la couche externe de verre : $\frac{\Phi}{2\pi \cdot L} = -\lambda_v \cdot \frac{(T_4 - T_3)}{\ln \frac{a+3e}{a+2e}}$

* Et donc $(\frac{\Phi}{2\pi \cdot L} =)$

$$h_{gv} \cdot (T_o - T_1) \cdot a = \frac{\lambda_v \cdot (T_1 - T_2)}{\ln \frac{a+e}{a}} = \frac{\lambda_a \cdot (T_2 - T_3)}{\ln \frac{a+2e}{a+e}} = \frac{\lambda_v \cdot (T_3 - T_4)}{\ln \frac{a+3e}{a+2e}} = h_{vext} \cdot (T_4 - T_{ext}) \cdot (a + 3 \cdot e)$$

2) $R_{th} = \frac{T_o - T_{ext}}{\Phi}$.

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 $R_{th} = \frac{1}{2\pi \cdot L} \cdot \left(\frac{1}{a \cdot h_{gv}} + \frac{\ln \frac{a+e}{a}}{\lambda_v} + \frac{\ln \frac{a+2e}{a+e}}{\lambda_a} + \frac{\ln \frac{a+3e}{a+2e}}{\lambda_v} + \frac{1}{(a+3e) \cdot h_{vext}} \right)$,

association en série de cinq résistances thermiques.

3) $R_{th} = \frac{1}{2\pi \cdot 1} \cdot \left(\frac{1}{5 \cdot 10^{-2} \cdot 100} + \frac{\ln \frac{5+1}{5}}{1} + \frac{\ln \frac{5+2}{5+1}}{0,026} + \frac{\ln \frac{5+3}{5+2}}{1} + \frac{1}{(5 \cdot 10^{-2} + 3 \cdot 10^{-2}) \cdot 10} \right)$

Soit $R_{th} = 1,22$ ou $1,225 \text{ K}\cdot\text{W}^{-1}$.

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 : $\lambda_a \approx \frac{1}{3} \cdot n \cdot l \cdot u \cdot \frac{C_v}{\mathcal{N}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2}} \cdot u \cdot \frac{C_v}{\mathcal{N}} \neq \text{fct}(P)$.

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 :

$$m \cdot \ddot{z} = (P(z) - P_0) \cdot \pi \cdot a^2 \text{ avec } P \cdot V^\gamma = \text{cste} = P(z) \cdot (\pi \cdot a^2 \cdot z)^\gamma = P_0 \cdot (\pi \cdot a^2 \cdot z_0)^\gamma, \text{ soit } P(z) \cdot z^\gamma = P_0 \cdot z_0^\gamma$$

et donc :
$$m \cdot \ddot{z} = P_0 \cdot \pi \cdot a^2 \cdot \left[\left(\frac{z_0}{z} \right)^\gamma - 1 \right].$$

2)
$$\delta W_{g+p} = - P_0 \cdot \pi \cdot a^2 \cdot dz$$

3)
$$\delta W_g = - P(z) \cdot \pi \cdot a^2 \cdot dz$$

4) $dE_c = \delta W_p = \delta W_{g+p} - \delta W_g = (P(z) - P_0) \cdot \pi \cdot a^2 \cdot dz = \frac{1}{2} \cdot m \cdot d\dot{z}^2 = m \cdot \dot{z} \cdot d\dot{z}$, ce qui donne en divisant par dt : $(P(z) - P_0) \cdot \pi \cdot a^2 \cdot \dot{z} = m \cdot \dot{z} \cdot \ddot{z}$, soit : $(P(z) - P_0) \cdot \pi \cdot a^2 = m \cdot \ddot{z}$, avec toujours $P(z) \cdot z^\gamma =$

$P_0 \cdot z_0^\gamma$. On retrouve donc bien
$$m \cdot \ddot{z} = P_0 \cdot \pi \cdot a^2 \cdot \left[\left(\frac{z_0}{z} \right)^\gamma - 1 \right].$$

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 $P \cdot V^\gamma = \text{cste}$ est que la transformation soit quasi-statique. Il faudrait alors démontrer que pour avoir $P \cdot V^\gamma = \text{cste}$, 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.

$$89) \quad m \cdot \ddot{z} = P_0 \cdot \pi \cdot a^2 \cdot \left[\left(\frac{z_0}{z} \right)^\gamma - 1 \right] = P_0 \cdot \pi \cdot a^2 \cdot \left[\left(\frac{z_0}{z_0 + \varepsilon} \right)^\gamma - 1 \right] \approx P_0 \cdot \pi \cdot a^2 \cdot \left[1 - \gamma \cdot \frac{\varepsilon}{z_0} - 1 \right] = - P_0 \cdot \pi \cdot a^2 \cdot \gamma \cdot \frac{\varepsilon}{z_0}$$

Soit : $m \cdot \ddot{z} = m \cdot \ddot{\varepsilon} = - P_0 \cdot \pi \cdot a^2 \cdot \gamma \cdot \frac{\varepsilon}{z_0}$. On a donc une solution sinusoïdale en ε :

$$\varepsilon = \Delta z \cdot \cos\left(\sqrt{\frac{P_0 \cdot \pi \cdot a^2 \cdot \gamma}{m \cdot z_0}} \cdot t\right), \text{ soit } z = z_0 + \Delta z \cdot \cos\left(\sqrt{\frac{P_0 \cdot \pi \cdot a^2 \cdot \gamma}{m \cdot z_0}} \cdot t\right).$$

$$99) \quad m \cdot \ddot{z} = - k \cdot \dot{z} + P_0 \cdot \pi \cdot a^2 \cdot \left[\left(\frac{z_0}{z} \right)^\gamma - 1 \right] \text{ qui donne nécessairement } z \rightarrow z_0.$$

109) 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...