

Thermochimie et diffusion thermique

Exercice 1 : Température dans une barre solide

On s'intéresse au transfert thermique dans une barre homogène de section S , de longueur L , dont la surface est calorifugée. La barre est faite d'un matériau de conductivité thermique κ , de masse volumique ρ et de capacité thermique massique c . On note \vec{u}_x le vecteur unitaire colinéaire à l'axe de la barre. Les extrémités $x = 0$ et $x = L$ sont mises en contact thermique parfait avec des thermostats aux températures T_1 et T_2 . On admet que le champ de température dans la barre ne dépend que de x et de t .

- 1 - Établir l'équation de la chaleur. Définir le coefficient de diffusion thermique D .
- 2 - En supposant la barre initialement à une température uniforme, estimer la durée du régime transitoire. Commenter le résultat. Quelle est l'influence des températures T_1 et T_2 ?
- 3 - Déterminer le profil de température $T(x)$ en régime permanent. Le tracer.
- 4 - Définir et calculer la résistance thermique de la barre.
- 5 - En appliquant le second principe de la thermodynamique à la barre en régime permanent, exprimer le taux de production d'entropie (quantité d'entropie produite par unité de temps). Interpréter le résultat.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

1 cf. cours,

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad \text{avec} \quad D = \frac{\kappa}{\rho c}.$$

2 $\tau \sim L^2/D$. Les températures T_1 et T_2 n'interviennent pas, seuls les paramètres caractéristiques de la barre (et pas de son environnement) interviennent.

3 L'équation devient en RP

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = 0 \quad \text{d'où} \quad T(x) = ax + b$$

puis en tenant compte des conditions aux limites,

$$T(x) = \frac{T_2 - T_1}{L} x + T_1.$$

4 Calcul du flux thermique :

$$\phi(x) = j_{\text{th}}(x) S = -\kappa S \frac{dT}{dx} = \frac{\kappa S}{L} (T_1 - T_2) \equiv \frac{1}{R_{\text{th}}} (T_1 - T_2).$$

Ainsi, ϕ ne dépend pas de x (normal car régime permanent).

5 Second principe appliqué à la barre toute entière : $dS = \delta S_e + \delta S_c$. L'entropie échangée est fournie par les thermostats :

$$\delta S_e = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \frac{+\phi dt}{T_1} + \frac{-\phi dt}{T_2}$$

En régime permanent, l'entropie de la barre est constante d'où

$$dS = 0 = \delta S_c + \phi \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

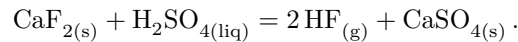
Finalement,

$$\frac{\delta S_c}{dt} = \frac{T_1 - T_2}{R_{\text{th}}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

La diffusion thermique est irréversible.

Exercice 2 : Synthèse de l'acide fluorhydrique

L'acide fluorhydrique est obtenu industriellement par réaction du difluorure de calcium solide avec l'acide sulfurique liquide pur. La réaction d'obtention de l'acide fluorhydrique peut s'écrire



On introduit dans un four cylindrique (20 m de longueur et 3 m de diamètre) 220 kg de difluorure de calcium et 280 kg d'acide sulfurique, préalablement préchauffés à la température de 573 K sous 1 bar. Le four est maintenu à cette même température par un chauffage externe. On admet que dans ces conditions la transformation est totale.

- 1 - Déterminer le transfert thermique reçu par les réactifs pour les chauffer de 298 K à 573 K.
- 2 - Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K. Dans la suite, on approximera la valeur de l'enthalpie standard de réaction à 573 K à celle calculée à 298 K.
- 3 - Déterminer l'état final dans le réacteur (masse des solides et pression totale).
- 4 - Déterminer l'énergie thermique libérée par la réaction.
- 5 - Pourrait-on se passer de chauffage externe ?

Données thermodynamiques à 298 K : enthalpie standard de formation, capacité thermique molaire standard et masse molaire.

Composé	$\text{CaF}_{2(s)}$	$\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{liq})}$	$\text{HF}_{(g)}$	$\text{CaSO}_{4(s)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-1228,0	-814,0	-271,1	-1430,0
C_p° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	67,0	138,9	29,1	100,0
M (g · mol ⁻¹)	78,1	98,0	20,0	136,0

Éléments de correction de l'exercice 2 :

1 Chauffage à pression constante donc $\Delta H = Q = C_p \Delta T$. Comme on est à la pression standard on utilise directement les grandeurs standard,

$$Q = \frac{m_{\text{CaF}_2}}{M_{\text{CaF}_2}} C_{p,\text{CaF}_2}^\circ \Delta T + \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} C_{p,\text{H}_2\text{SO}_4}^\circ \Delta T = 1,6 \cdot 10^8 \text{ J}$$

Attention à tout justifier !

2 Loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{HF}) + \Delta_f H^\circ(\text{CaSO}_4) - \Delta_f H^\circ(\text{CaF}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4) = 69,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction est endothermique.

3 Bilan de matière conduit à CaF_2 limitant, d'où à l'état final

$$\begin{cases} n_{\text{CaF}_2} = 0 \\ n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 40 \text{ mol} \quad \text{soit} \quad m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3,92 \text{ kg} \\ n_{\text{HF}} = 5,63 \cdot 10^3 \text{ mol} \\ n_{\text{CaSO}_4} = 2,82 \cdot 10^3 \text{ mol} \quad \text{soit} \quad m_{\text{CaSO}_4} = 383 \text{ kg} \end{cases}$$

La pression finale se déduit de la loi des gaz parfaits,

$$p = \frac{4 n_{\text{HF}} R T}{\pi d^2} = 1,9 \cdot 10^5 \text{ Pa}.$$

4 On parle de transfert thermique **libéré** et non pas à **fournir**, donc attention au signe : la réaction est endothermique, il faut donc fournir effectivement un transfert thermique.

$$Q_r = -\xi_{\text{max}} \Delta_r H^\circ = n_{\text{CaF}_2} \Delta_r H^\circ = -1,97 \cdot 10^8 \text{ J}$$

5 Non : la réaction est endothermique.

Thermochimie et diffusion thermique

Exercice 1 : Cheminée au bioéthanol

[oral CCP]

Les cheminées au bioéthanol constituent une alternative aux cheminées à bois traditionnelles. La combustion de l'éthanol C_2H_5OH dans l'air produit des flammes d'une trentaine de centimètres de haut.

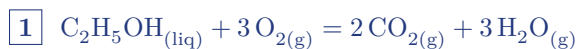
- 1 - Ecrire l'équation de combustion de l'éthanol. Les produits sont formés à l'état gazeux.
- 2 - Définir et calculer l'enthalpie standard de cette réaction, $\Delta_r H^\circ$.
- 3 - Calculer la masse d'air nécessaire à la combustion de 1,5 L d'éthanol.
- 4 - Déterminer la température de flamme T_f , c'est-à-dire la température atteinte par le milieu réactionnel en négligeant tout transfert thermique avec l'extérieur. La température initiale vaut $T_i = 298$ K.
- 5 - En hiver, une pièce de 30 m^2 doit être chauffée avec une puissance $P = 3$ kW. Quel volume V_0 de bioéthanol faudrait-il brûler par heure pour chauffer la pièce par ce seul moyen ? Commenter.

Données :

- ▷ masses molaires ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : H : 1,0 ; C : 12 ; N : 14 ; O : 16 ;
- ▷ masse volumique, enthalpie standard de formation et capacité thermique molaire standard à pression constante (à 298 K) :

	$C_2H_5OH_{(liq)}$	$H_2O_{(g)}$	$CO_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$N_{2(g)}$
ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	789	0,60	1,80	1,31	1,25
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-277,0	-241,8	-393,5	0	0
C_P° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	111	33,6	37,1	29,4	29,1

Éléments de correction de l'exercice 1 :



2 Loi de Hess

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) + 3 \Delta_f H^\circ(H_2O_{(g)}) - 3 \Delta_f H^\circ(O_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(C_2H_5OH_{(liq)}) = -1,24 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3 Quantité de matière contenue dans $V = 1,5$ L d'éthanol :

$$n = \frac{V \times \rho}{M} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3} \times 789}{(24 + 6 + 16)10^{-3}} = 25,7 \text{ mol}.$$

Quantité de matière minimale de dioxygène nécessaire : $3n$.

Masse d'air nécessaire :

$$m_{\text{air}} = 3nM_{O_2} + 4 \times 3nM_{O_2} = 11,1 \text{ kg}$$

4 On se place dans les conditions stœchiométriques et on raisonne en deux temps : d'abord la réaction à $T_i = 298$ K puis le chauffage des produits de T_i à T_f sans oublier le diazote,

$$\Delta H = 0 = n\Delta_r H^\circ + [2nC_P^\circ(CO_2) + 3nC_P^\circ(H_2O) + 12nC_P^\circ(N_2)](T_f - T_i)$$

ce qui donne

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{2C_P^\circ(CO_2) + 3C_P^\circ(H_2O) + 12C_P^\circ(N_2)} = 2,6 \cdot 10^3 \text{ K}$$

C'est énorme!

Attention au nombre « stœchiométrique » du diazote : comme celui de O_2 est 3, alors $3n$ moles de O_2 ont été consommées, et comme on a mis de l'air elles étaient accompagnées de $4 \times 3n = 12n$ moles de diazote.

5 Transfert thermique cédé à la pièce par la réaction : $Q = n \Delta_r H^\circ$, donc puissance de chauffage en ramenant à un intervalle de temps Δt :

$$P = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{n \Delta_r H^\circ}{\Delta t} = \frac{V \rho \Delta_r H^\circ}{M \Delta t}$$

Ainsi

$$V = \frac{P M \Delta t}{\rho \Delta_r H^\circ} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 = 0,5 \text{ L}$$

Cela semble donc assez efficace.

Exercice 2 : Double vitrage

Le but de cet exercice est de comparer l'efficacité isolante d'un simple et d'un double vitrage. On considère une fenêtre de surface S séparant l'intérieur d'une pièce de température T_{int} de l'extérieur de température T_{ext} . On suppose la situation unidimensionnelle et en régime permanent.

Les conductivités thermiques du verre et de l'air valent $\lambda_v = 1,6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\lambda_a = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Les échanges thermiques à une interface air-verre sont pris en compte par une loi de transfert conducto-convectif de la forme

$$\vec{j}_{\text{th}} = h(T_1 - T_2)\vec{n}_{12}$$

où \vec{j}_{th} est le vecteur densité de courant thermique, T_1 et T_2 les températures de part et d'autre de l'interface et \vec{n}_{12} le vecteur unitaire orienté de 1 vers 2. Une documentation technique d'un constructeur indique

▷ $h = h_{\text{int}} = 9,1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ pour le contact entre le verre et l'air d'un local fermé ;

▷ $h = h_{\text{ext}} = 16,6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ pour un contact entre le verre et l'air extérieur.

1 - Rappeler sans démonstration l'équation de diffusion. En déduire l'expression de la résistance thermique d'une vitre d'épaisseur e .

2 - Expliquer rapidement la signification physique de h et pourquoi $h_{\text{int}} < h_{\text{ext}}$.

3 - Montrer que la loi de transfert conducto-convectif exprimée pour la fenêtre d'aire S prend la forme d'une résistance thermique à exprimer en fonction de h et S , appelée *résistance de contact*.

4 - En déduire la résistance thermique d'un vitrage simple, constitué d'une vitre d'épaisseur $e = 4,0 \text{ mm}$ et d'aire $S = 1,0 \text{ m}^2$. Comparer à la valeur donnée par la documentation technique, $0,17 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$.

5 - Exprimer la résistance thermique d'un double vitrage constitué de deux vitres parallèles d'épaisseur $e = 4,0 \text{ mm}$ séparées d'une couche d'air d'épaisseur $e' = 6,0 \text{ mm}$. Calculer numériquement cette résistance et la comparer avec la valeur donnée par la documentation technique, $0,28 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$.

6 - Identifier l'incohérence du modèle et proposer une amélioration.

L'effet des transferts conducto-convectifs est tel que le double vitrage est finalement assez loin de doubler la résistance thermique du simple vitrage.

Éléments de correction de l'exercice 2 :

1 cf. cours. On en déduit le profil de température en RP :

$$T(x) = \frac{T_2 - T_1}{e}x + T_1,$$

puis le flux

$$\Phi = jS = \lambda \frac{dT}{dx} S = \frac{\lambda S}{e} (T_2 - T_1) \quad \text{d'où} \quad R_{\text{th}} = \frac{e}{\lambda S}.$$

2 h décrit l'importance des mouvements de l'air, qui sont plus forts à l'extérieur qu'à l'intérieur.

3 Calcul du flux de 1 vers 2,

$$\phi = \iint \vec{j}_{\text{th}} \cdot d\vec{S} = \iint h(T_1 - T_2)\vec{n}_{12} \cdot dS\vec{n}_{12} = hS(T_1 - T_2)$$

Par analogie, $R_c = 1/hS$.

4 Mise en série de trois résistances :

$$R = \frac{1}{h_{\text{ext}}S} + \frac{e}{\lambda_v S} + \frac{1}{h_{\text{int}}S} = 0,17 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}.$$

5 Mise en série de plusieurs résistances :

$$R = \frac{1}{h_{\text{ext}}S} + \frac{2e}{\lambda_v S} + \frac{3}{h_{\text{int}}S} + \frac{e'}{\lambda_a S} = 0,64 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}.$$

Ici je compte la couche d'air entre les vitres comme de l'air intérieur, avec la même résistance de contact, mais il n'est pas choquant non plus de dire que l'air à l'intérieur n'est quasiment pas en mouvement et qu'il n'y a donc pas de transfert convectif. Cela change un peu le résultat, mais la discussion qui suit reste la même. Dans cette question et la suivante, l'argumentation physique compte plus que le résultat.

6 Le rôle de la couche d'air est mal pris en compte : il est décrit comme une tranche d'air « solide », dans laquelle on prend pourtant en compte des mouvements de convection. Une première piste consiste à supposer que ces mouvements de convection rendent la couche d'air parfaitement conductrice thermiquement en raison de sa faible épaisseur, mais on peut voir que cela n'est toujours pas en accord avec la valeur constructeur. Comme les mouvements d'air sont globalement lents dans la vitre, on peut aussi considérer la couche d'air comme une seule couche limite, impliquant donc une seule résistance de contact, entre les deux vitres. Cette fois, l'accord quantitatif est meilleur

Thermochimie et diffusion thermique

Exercice 1 : Géothermie

La croûte continentale terrestre a une épaisseur moyenne $\ell = 30$ km, limitée par la discontinuité de Moho. Sa conductivité thermique moyenne vaut $\lambda = 20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Au niveau du sol, la température vaut $T_2 = 300$ K alors qu'elle vaut $T_1 = 900$ K sur la discontinuité de Moho.

On néglige localement la courbure de la Terre et on se place en régime permanent : la température ne dépend que de la profondeur z , mesurée le long d'un axe vertical ascendant dont l'origine se trouve à la profondeur ℓ .

1 - Établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par $T(z)$.

2 - En déduire le flux thermique surfacique issu de la croûte continentale et récupérable par géothermie.

Les éléments radioactifs de la croûte terrestre libèrent, en se désintégrant, une puissance volumique $p = 10 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$.

3 - Reprendre le raisonnement précédent pour établir la nouvelle équation différentielle régissant le champ de température. La résoudre.

4 - En déduire le flux géothermique au niveau du sol. Commenter l'influence des éléments radioactifs.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

1 Bilan d'enthalpie sur une tranche mésoscopique de hauteur dz et de section transverse S pendant dt

$$dH = \rho c_P dT = +j(z)Sdt - j(z+dz)Sdt = 0$$

car régime permanent. Avec la loi de Fourier, on en déduit

$$\frac{dj}{dz} = 0 \quad \text{soit} \quad \boxed{\frac{d^2T}{dz^2} = 0}$$

ce qui se résout en

$$T(z) = Az + B$$

et en tenant compte des conditions aux limites

$$\boxed{T(z) = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{\ell} z.}$$

2 Le flux thermique surfacique est un gros mot pour dire que l'on cherche j :

$$j(\ell) = -\lambda \frac{dz}{dt} = \frac{\lambda(T_1 - T_2)}{\ell} = 0,4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}.$$

On peut aussi utiliser la résistance thermique.

3 Même démarche que précédemment avec un terme source

$$dH = \rho c_P dT = +j(z)Sdt - j(z+dz)Sdt + pSdzdt = 0$$

car régime permanent. Cela donne

$$\frac{dj}{dz} = -\lambda \frac{d^2T}{dz^2} = p.$$

Forme générale de la solution :

$$T(z) = -\frac{p}{2\lambda} z^2 + A'z + B'$$

Avec les conditions aux limites :

$$B' = T_1 \quad \text{et} \quad A' = \frac{T_2 - T_1}{\ell} + \frac{p\ell}{2\lambda}$$

4 Flux thermique à la surface :

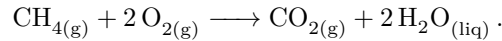
$$\boxed{j(\ell) = p\ell + \frac{\lambda(T_1 - T_2)}{\ell} = 0,55 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}.$$

Rôle important de la radioactivité!

Exercice 2 : Combustion du gaz naturel

On s'intéresse au potentiel du gaz naturel utilisé comme combustible comparativement au pétrole. On appelle « tonne équivalent pétrole » (symbole TEP) l'énergie libérée par la combustion d'une tonne de pétrole à 298 K sous 1 bar : $1\text{TEP} = 42\text{ GJ}$.

Le gaz naturel sera modélisé par un gaz parfait de méthane CH_4 pur, dont on considère la combustion d'un volume $V_0 = 1,00\text{ m}^3$ à la pression $P_0 = 1,00\text{ bar}$ et à la température $T_0 = 298\text{ K}$. La combustion dans le dioxygène s'écrit



Données :

- ▷ Masse molaire du méthane : $16,0\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- ▷ Enthalpies standard de formation à 298 K, exprimées en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:

Espèce	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$
$\Delta_f H^\circ$	-74,4	0	-393,5	-285,8

- 1 - Justifier précisément que l'enthalpie standard de formation du dioxygène est nulle à la température considérée.
- 2 - Déterminer l'enthalpie de réaction de combustion du méthane, notée $\Delta_r H^\circ$.
- 3 - Calculer la quantité de matière n_0 de méthane contenue dans l'enceinte.
- 4 - Calculer l'énergie libérée par la combustion isotherme isobare de cette quantité de méthane en la supposant totale.
- 5 - Rappeler les deux principaux constituants de l'air sec et leurs proportions. En déduire le volume d'air nécessaire à la combustion de cette quantité de méthane.
- 6 - Calculer la masse de méthane dont la combustion, dans les mêmes conditions peut libérer une énergie de 1 TEP.
- 7 - Conclure : à masse égale, le méthane est-il un combustible plus ou moins efficace que le pétrole ?

Éléments de correction de l'exercice 2 :

- 1 Corps pur simple pris dans son état standard.
- 2 Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) - 2\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = -891\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 3 Loi des GP : $n_0 = \frac{P_0 V_0}{RT_0} = 40,4\text{ mol}$.
- 4 $Q = n_0 \Delta_r H^\circ = 3,6 \cdot 10^4\text{ kJ}$.
- 5 Azote à 78 %, dioxygène à 21 % et d'autres choses, en particulier de l'argon à 1 %. Pour brûler n_0 mol de méthane il faut $2n_0$ mol de dioxygène, soit $2,00\text{ m}^3$. En raisonnant avec 20 % de dioxygène, on en déduit qu'il faut 10 m^3 d'air pour assurer la combustion totale.
- 6 On cherche m telle que $Q = 1\text{ TEP}$:

$$Q = \frac{m}{M} \Delta_r H^\circ \quad \text{soit} \quad m = \frac{MQ}{\Delta_r H^\circ} = 750\text{ kg}$$

- 7 Le méthane est plus efficace.