Diffusion et thermochimie

Exercice 1 : Dismutation de FeO

On considère l'équilibre entre solides

$$4\,\mathrm{FeO} \rightleftharpoons \mathrm{Fe} + \mathrm{Fe_3O_4}$$

sous pression de 1 bar. L'enthalpie libre standard exprimée en $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ est reliée à la température exprimée en K par

$$\Delta_\mathrm{r} G^\circ_T = -56 + 66 \cdot 10^{-3}\, T\,.$$

1 - Montrer que pour un tel système on a toujours $\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ_T$.

2 - En déduire que l'équilibre ci-dessus ne peut s'observer sous la pression de 1 bar qu'à une seule température T_e à déterminer.

3 - Que se passe-t-il si $T > T_\mathrm{e}$? $T < T_\mathrm{e}$? En déduire dans quel domaine de température l'oxyde ferreux est stable.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

$\boxed{1}$ $Q = 1$ car seulement des solides purs.

$\boxed{2}$ L'équilibre est atteint lorsque $\Delta_\mathrm{r} G^\circ_{T_\mathrm{e}} = 0$ d'où $T_\mathrm{e} = 848{,}5\,\mathrm{K}$.

$\boxed{3}$ $T < T_\mathrm{e}$ donne $\Delta_\mathrm{r} G < 0$ donc sens direct : formation de Fe et $\mathrm{Fe_3O_4}$. C'est le contraire pour $T > T_\mathrm{e}$. FeO n'est stable qu'à haute température.

Exercice 2 : Température du corps humain en plongée

L'objectif de l'exercice est de modéliser les processus de transfert thermique entre le corps d'un plongeur et l'eau. On note $T(t)$ la température interne du plongeur à l'instant t, supposée uniforme, et $T_0 = 12\,°\mathrm{C}$ la température de l'eau, supposée constante. On note $S \sim 2\,\mathrm{m^2}$ l'aire totale du plongeur en contact avec l'eau.

- ▷ L'ensemble de la peau est modélisée par une unique résistance thermique $R_\mathrm{peau} = 8 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{K \cdot W^{-1}}$.
- ▷ Le plongeur est équipé d'une combinaison en néoprène d'épaisseur $e = 5\,\mathrm{mm}$. Le contact thermique entre la peau du plongeur et l'intérieur de la combinaison est supposé parfait. Le néoprène est une mousse remplie de bulles de diazote. Lorsque la combinaison est gorgée d'eau, sa conductivité thermique est de l'ordre de $\lambda_\mathrm{combi} = 5 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}}$. On note R_combi la résistance thermique associée.
- ▷ Les transferts thermiques entre la paroi externe de la combinaison et l'eau sont modélisés par la loi de Newton donnant le courant thermique conducto-convectif sortant,

  $$\vec{j}_\mathrm{cc} = h(T_\mathrm{paroi} - T_0)\vec{n}\,,$$

  où $\vec{n}$ est la normale unitaire sortante et $h = 2 \cdot 10^2\,\mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}}$ un paramètre phénoménologique. On note R_cc la résistance thermique conducto-convective.

1 - Exprimer R_cc en fonction de h et S.

2 - Proposer le schéma électrique équivalent permettant de déterminer la résistance thermique totale R_tot entre l'intérieur du corps du plongeur et l'eau. En déduire l'expression du flux thermique total Φ_tot en fonction de T, T_0 et R_tot.

3 - Estimer les valeurs numériques de R_combi et R_cc. Conclure sur une expression approchée de R_tot.

Le corps humain se réchauffe grâce à la dégradation des molécules d'ATP. On note $\mathcal{P}_\mathrm{ATP}$ la puissance associée à cette production interne et C la capacité thermique du plongeur.

4 - Montrer que la température T du plongeur au cours du temps est solution de l'équation différentielle

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} + \frac{T}{\tau} = \frac{1}{\tau}(T_0 + R_\mathrm{tot}\mathcal{P}_\mathrm{ATP}) \qquad \text{avec} \qquad \tau = C R_\mathrm{tot}\,.$$

5 - Résoudre cette équation en supposant constante $\mathcal{P}_{\text{ATP}} = 1{,}5 \cdot 10^2\,\text{W}$. On introduira $T_\text{c} = 37\,°\text{C}$ la température du corps humain hors de l'eau.

6 - Le plongeur est en hypothermie lorsque sa température devient inférieure à $35\,°\text{C}$. Déterminer le temps maximal que peut durer une plongée sans danger pour un plongeur de $75\,\text{kg}$ de capacité thermique massique $c = 4 \cdot 10^3\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Éléments de correction de l'exercice 2 :

1 $\Phi_\text{cc} = hS(T_\text{paroi} - T_0)$ donc $R_\text{cc} = 1/hS$.

2 Association série des trois : $R_\text{tot} = R_\text{peau} + R_\text{combi} + R_\text{cc}$ donc $\Phi_\text{tot} = (T - T_0)/R_\text{tot}$.

3 $R_\text{combi} = \dfrac{e}{\lambda S} \sim 5 \cdot 10^{-2}\,\text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ et $R_\text{cc} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\,\text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ donc $R_\text{tot} \simeq R_\text{peau} + R_\text{combi}$

4 On se place dans l'ARQS (rappel : les résistances thermiques ne sont valables qu'en régime continu). Premier principe pendant $\mathrm{d}t$ appliqué au plongeur :

$$\mathrm{d}H = -\Phi_\text{tot}\mathrm{d}t + \mathcal{P}_\text{ATP}\mathrm{d}t \qquad \text{d'où} \qquad \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = -\frac{T - T_0}{R_\text{tot}} + \mathcal{P}_\text{ATP}$$

Or $\mathrm{d}H = C\,[T(t + \mathrm{d}t) - T(t)]$ d'où on arrive au résultat

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} + \frac{T}{\tau} = \frac{1}{\tau}(T_0 + R_\text{tot}\mathcal{P}_\text{ATP}) \qquad \text{avec} \qquad \tau = CR_\text{tot}\,.$$

5 Solution particulière $T_\infty = T_0 + R_\text{tot}\mathcal{P}_\text{ATP}$, solution homogène $A\,\mathrm{e}^{-t/\tau}$, et $T(0) = T_\text{c}$ d'où on trouve

$$T(t) = T_\infty + [T_\text{c} - T_\infty]\,\mathrm{e}^{-t/\tau}$$

6 Durée maximale Δt_max telle que $T(\Delta t_\text{max}) = T_\text{hypo}$, qui vaut

$$\Delta t_\text{max} = \tau \ln \frac{T_\text{c} - T_\infty}{T_\text{hypo} - T_\infty} = 1 \cdot 10^4\,\text{s} = 3\,\text{h}$$

Étienne Thibierge, 6 novembre 2017, www.etienne-thibierge.fr

Diffusion et thermochimie

Exercice 1 : Équilibre de Boudouard

On considère la réaction

$$\mathrm{C_{graphite}} + \mathrm{CO_{2(g)}} \rightleftarrows 2\,\mathrm{CO_{(g)}}\,.$$

pour laquelle l'enthalpie libre standard de réaction vaut à 1000 K $\Delta_\mathrm{r}G^\circ = -4{,}2\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

On prépare un mélange contenant 1,6 mol de monoxyde de carbone, 0,4 mol de dioxyde de carbone, et du carbone graphite en excès. La température et la pression totale sont maintenues constantes, égales respectivement à 1000 K et 1 bar.

1 - Calculer $\Delta_\mathrm{r}G$ pour le système considéré. Le système évolue-t-il ? Du graphite va-t-il se former ?

2 - Déterminer l'état final d'équilibre en calculant les pressions partielles de CO et CO_2.

Donnée : $R = 8{,}31\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$.

Éléments de correction de l'exercice 1 :

$\boxed{1}$

$$\Delta_\mathrm{r}G = \Delta_\mathrm{r}G^\circ + RT\ln Q = \Delta_\mathrm{r}G^\circ + RT\ln\frac{p_\mathrm{CO}^2}{1\times p_\mathrm{CO_2}\times p^\circ}$$
$$= \Delta_\mathrm{r}G^\circ + RT\ln\frac{x_\mathrm{CO}^2\,P^2}{x_\mathrm{CO_2}\,P\times p^\circ} = 5{,}47\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} > 0$$

où $x_i = n_i/n_\mathrm{tot,gaz}$ est la fraction molaire en phase gazeuse. Évolution en sens inverse donc formation de graphite.

$\boxed{2}$ Il est équivalent de déterminer les pressions partielles ou les fractions molaires puisqu'il y a proportionnalité.

Première relation : $x_\mathrm{CO,éq} + x_\mathrm{CO_2,éq} = 1$.

Deuxième relation : on sait que l'état final est un équilibre donc on utilise la loi d'action des masses.

$$K^\circ = \mathrm{e}^{-\Delta_\mathrm{r}G^\circ/RT} = \frac{x_\mathrm{CO,éq}^2\times P}{x_\mathrm{CO_2,éq}\times p^\circ}$$

Ces deux relations conduisent à l'équation polynômiale

$$x_\mathrm{CO,éq}^2 + K^\circ\,x_\mathrm{CO,éq} - K^\circ = 0$$

ce qui se résout en (rappel : $x > 0$ ce qui permet de choisir correctement le signe)

$$x_\mathrm{CO,éq} = \frac{-K^\circ + K^\circ\sqrt{K^\circ+4}}{2}$$

Numériquement $K^\circ = 1{,}65$. Résoudre donne $x_\mathrm{CO} = 0{,}70$ et $x_\mathrm{CO_2} = 0{,}3$.

Exercice 2 : Géothermie

La croûte continentale terrestre a une épaisseur moyenne $\ell = 30\,\mathrm{km}$, limitée par la discontinuité de Moho. Sa conductivité thermique moyenne vaut $\lambda = 20\,\mathrm{W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}}$. Au niveau du sol, la température vaut $T_2 = 300\,\mathrm{K}$ alors qu'elle vaut $T_1 = 900\,\mathrm{K}$ sur la discontinuité de Moho. Les éléments radioactifs de la croûte terrestre libèrent, en se désintégrant, une puissance volumique $p = 10\,\mathrm{\mu W\cdot m^{-3}}$.

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 l'équation différentielle régissant le champ de température $T(z)$.

2 - Résoudre cette équation.

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

Étienne Thibierge, 6 novembre 2017, www.etienne-thibierge.fr

Éléments de correction de l'exercice 2 :

1 Bilan d'enthalpie sur une tranche mésoscopique de hauteur dz et de section S pendant dt avec un terme source

$$\mathrm{d}H = \rho c_P \mathrm{d}T = +j(z)S\mathrm{d}t - j(z+\mathrm{d}z)S\mathrm{d}t + pS\mathrm{d}z\mathrm{d}t = 0$$

car régime permanent. Avc la loi de Fourier, cela donne

$$\frac{\mathrm{d}j}{\mathrm{d}z} = -\lambda \frac{\mathrm{d}^2 T}{\mathrm{d}z^2} = p\,.$$

2 Forme générale de la solution :

$$T(z) = -\frac{p}{2\lambda} z^2 + Az + B$$

Avec les conditions aux limites :

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

3 Flux thermique à la surface :

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

à comparer avec $0{,}4\,\mathrm{W}\cdot\mathrm{m}^{-2}$ si $p = 0$. Rôle important de la radioactivité !

> *On peut aussi utiliser la résistance thermique.*