CORRIGE DM n°3

I Dioxyde de Titane

1) $\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r H_1^\circ - T\Delta_r S_1^\circ$ et $\Delta_r G_1^\circ = -RT\ln K_1^\circ$ $\rightarrow$ $K_1^\circ = \exp -\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}$

2) $\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H^\circ(A(s)) - \Delta_f H^\circ(R(s)) = -940,1 - (-945,1) = 5$ kJ/mol
réaction faiblement endothermique

3) $\Delta_r S_1^\circ = S_m^\circ(A(s)) - S_m^\circ(R(s)) = 0$ J.K^{-1}.mol^{-1} $\rightarrow$ on n'a pas de solide $\rightarrow$ pas d'augmentation du désordre

4) $a = 1$ pour un solide

5) $Q = \frac{a(A(s))}{a(R(s))} = 1$ or $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln Q$
$= RT\ln\frac{Q}{K}$

or ici $\frac{Q}{K_1^\circ} = \frac{1}{0,13} = 7 > 1$ $\rightarrow$ $\Delta_r G > 0$ $\Rightarrow$ sens indirect et réaction totale $\rightarrow$ a priori on a R(s)

6) $Q = 1$ $\forall$ la proportion de A et S car a solide $= 1$

7) réaction totale dans le sens indirect $\Rightarrow$ $n(R(s)) = 2$ mol et $n(A(s)) = 0$ mol. Etat hors équilibre car $\Delta_r G \neq 0$

8) Il faudrait $\Delta_r G = 0$ soit $Q = K_1^\circ = 1$

9) $\frac{d\ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ $K_1^\circ(298K) = 0,13$ il faut que $K_1^\circ(T') = 1$ or $\Delta_r H_1^\circ > 0$
$\Rightarrow$ si $T \nearrow$ alors $K^\circ \nearrow$. Donc il faut $\nearrow T$

10) On veut obtenir A(s) donc il faut $\Delta_r G < 0$ soit $Q = 1 < K_1^\circ$ donc on doit travailler à haute T.

II Oxydes de Fer

1) On veut une réaction de $Fe_2O_3(s)$ avec $CO(g)$ qui donne $Fe_3O_4(s)$

$$3\,Fe_2O_3(s) + CO_{(g)} \rightarrow 2\,Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$$

or cette réaction correspond à 5) − 4)

d'où $\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ_5 - \Delta_r G^\circ_4 = -32{,}1 - 53{,}8\,10^{-3}T$

or $\forall T \quad \Delta_r G^\circ < 0 \Rightarrow K^\circ = \exp - \frac{\Delta_r G^\circ}{RT} > 1$ → thermodynamiquement favorisé.

2) on peut utiliser les nombres d'oxydation.

pour $Fe(s)$ on a $n.o = 0$

pour $Fe_3O_4(s)$ on a $no = \frac{+VIII}{3}$ → on n'a pas de $\rightarrow$ en fait Fe_3O_4 éloigné de Fe_2O_3 et FeO → $+\underline{III}$ et $+\underline{II}$.

donc le n.o. ↓ $\Rightarrow$ réduction $Ox + ne^- \rightarrow Red$

3°) la réaction a) est égale à 5) − 2)

on a alors $\Delta_r G^\circ_a = -9{,}6 + 8{,}6\,10^{-3}T$

or $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \rightarrow \ln K^\circ_a = \frac{(9{,}6 - 8{,}6\,10^{-3}T)\,10^3}{8{,}3\,T}$

$$= \underbrace{\frac{9{,}6}{8{,}3}}_{1{,}155}\,10^3\,\frac{1}{T} - 1{,}03$$

4) $\Delta_r H^\circ = -9{,}6$ kJ/mol < 0 → exothermique, on favorise le sens direct si T ↓, si T ↗ le sens indirect est favorisé.

~~Act~~ le nombre de mol de gaz ne varie pas $\Rightarrow$ pas d'effet de la pression. (Le Chatelier)

5) $r_{eq} = \dfrac{P_{CO_2}^{eq}}{P_{CO}^{eq}}$ or $K_e^\circ = \dfrac{P_{CO_2}^{eq}}{P_{CO}^{eq}} = r_{eq} = \exp\left(\dfrac{1155}{T} - 1{,}03\right)$

si $r > r_{eq}$ alors $\Delta_r G = RT \ln\left(\dfrac{Q}{K^\circ}\right) = RT \ln\left(\dfrac{r}{r_{eq}}\right)$

et donc $\Delta_r G > 0 \Rightarrow$ réaction traitée dans le sens indirect. Du coup P_{CO_2} ↘ et P_{CO} ↗ $\Rightarrow r$ ↘ jusqu'à $r = r_{eq}$ → équilibre à nouveau.

III Lance à incendie

1) cf cours $S_F(t) = d m_e + \Sigma(t)$ et $d m_e = d m_s$

$S_F(t+dt) = d m_s + \Sigma(t+dt)$ $= \Delta m\, dt$

$= \rho Q\, dt$

$d\vec{p} = \vec{p}_{S_F}(t+dt) - \vec{p}_{S_F}(t)$

$= d m_s \vec{v}_s + \vec{p}_\Sigma(t+dt) - (d m_e \vec{v}_e + \vec{p}_\Sigma(t))$

$= d m_s (\vec{v}_s - \vec{v}_e)$ car $\vec{p}_\Sigma = \vec{cte}$ (stationnaire)

$= \rho Q\, dt\, (\vec{v}_s - \vec{v}_e)$

or $\dfrac{d\vec{p}}{dt} = \rho Q (\vec{v}_s - \vec{v}_e) = \Sigma \vec{f}_{ext} = \vec{R}_{ext}$

2) même chose $dE_c = d m_s \dfrac{v_s'}{2} - d m_e \dfrac{v_e'}{2}$

$= \dfrac{\rho Q\, dt}{2} (v_s' - v_e')$

or $\dfrac{dE_c}{dt} = P_{ext} + P_{int}$ d'où le résultat

3) Fluide incompressible $\Rightarrow Q = cte = \iint \vec{v}\, d\vec{S} = v A$

or $A = cte \Rightarrow v = cte$

4) on utilise $\rho Q (\vec{v}_s - \vec{v}_e) = \vec{R}_{ext}$ surpression

on a ici $\rho Q v (\hat{t}_2 - \hat{t}_1) = T_2 \hat{t}_2 - T_1 \hat{t}_1 - p_1 A \hat{t}_1 + p_1 A \hat{t}_1$

car $v_2 = v_1$

soit $\hat{T}_i(\rho Q v + p_i A - T_i) = \hat{T}_1(\rho Q v + p_1 A - T_1)$ et $p_i = p_1 = p$

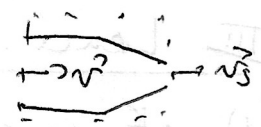
or $\hat{T}_1$ et $\hat{T}_i$ sont non colinéaires et vecteurs indépendants $\Rightarrow$ c'est comme si $\hat{T}_1$ et $\hat{T}_i$ formaient libres

d'où $\rho Q v + pA - T_i = \rho Q v + Ap - T_1 = 0$

d'où $T_1 = T_i = \rho Q v + Ap = T$

5) $Q_{sortie} = Q_{entrée} = Av = A_s v_s \rightarrow v_s = \frac{A}{A_s} v$

système ouvert : le bout de la lance d'incendie



On a $\frac{d\vec{P_F}}{dt} = \rho Q(\vec{v_s} - \vec{v_e}) = \vec{F} + \ominus\vec{T} + Ap\vec{x} - \vec{O}$

$\vec{F}$: force du pompier sur la lance ; $\ominus\vec{T}$: comme sur la Figure 3

$Ap\vec{x}$: surpression à l'entrée

et $\vec{O} = p_{sortie} A_s \vec{x}$

$= 0$ car $P = P_0 \Rightarrow$ surpression $= 0$

d'où sur $\vec{x}$ $F = \rho Q(v_s - v) + \underbrace{T - Ap}_{-\rho Q v}$

$= \rho Q v_s$

soit $\vec{F} = \rho Q \vec{v_s}$

donc le pompier pousse sur la lance (il compense la poussée vers l'arrière)

6) Le coup-ci on applique le RFD au tuyau (sans l'eau) en repos. $\sum \vec{F} = \vec{0} = -\vec{T} + \vec{F}_{eau} + \vec{F}_{pompier}$

$F_{eau} = T - F$

7) $P + \rho g z + \rho \frac{v'}{L} = cte \rightarrow P + \rho \frac{v'}{L} = cte$ car le poids est négligé

$(P_0 + p) + \rho \frac{v'}{L} = P_0 + \rho \frac{v_s^2}{L} \rightarrow p = \frac{\rho}{L}(v_s' - v')$

$= \frac{\rho}{L} Q'\left(\frac{1}{A_i'} - \frac{1}{A'}\right)$

$$T = \rho Q v + A_p = \rho \frac{Q'}{A} + \frac{\rho Q'}{2}\left(\frac{A}{A_s'} - \frac{1}{A}\right)$$

$$= \rho \frac{Q'}{2A}\left(1 + \frac{A^2}{A_s'}\right) \quad \text{d'où} \quad k_1 = 1 + \frac{A_1'}{A_s'}$$

$$F_{eau} = T - F = T - \rho Q v_s = T - \rho \frac{Q'}{A_s}$$

$$= \frac{\rho Q'}{2A}\left(1 + \frac{A'}{A_s'} - \frac{2A}{A_s}\right) = \frac{\rho Q'}{2A}\underbrace{\left(1 - \frac{A}{A_s}\right)'}_{k_1}$$

$F_{eau} > 0$ logique car l'eau pousse sur le bout de la lance

et $F_{eau} = 0$ si $A = A_s$

$T > F_{eau}$ $\qquad$ $600\,\ell/mn = 10^{-1}\,m^3/s$

8) $$F_{eau} = \frac{10^3 \times (10^{-1})'}{2 \times 10^{-1}}\left(1 - \frac{10}{0{,}5}\right)' = \frac{10}{2} \times (20)' = 2\,10^3\,N$$

$$F = T - F_{eau} \quad \text{or} \quad T = \frac{10^3 (10^{-1})'}{2\,10^{-1}}\left(1 + \frac{10^{-4}}{25\,10^{-8}}\right)$$

$$= 5 \times \frac{10^4}{25} \simeq 2\,10^3\,N$$

↳ le calcul de F_{eau} pas assez précis, avec 2 chiffres significatifs on a $F_{eau} = 1{,}8\,10^3\,N$ et

$F \simeq 2\,10^1\,N$

9) On peut utiliser la conservation de l'énergie pour un goutte d'eau $E_c + E_p = cte$ entre la sortie de tuyau et le haut du jet d'eau

ou Bernoulli entre ces 2 points $P + \rho g z + \rho v^2/2 = cte$

$$P_s + \rho g z_s + \rho \frac{v_s'}{2} = P_0 + \rho g h + 0 \quad \text{↳ car } v = 0$$

or $P_s = P_0$: contact avec l'air et $z_s = 0$

$$h = \frac{v_s'}{2g}$$

10) Bernoulli entre le réservoir et la sortie

$$(P_0 + P_0) + \rho g z_e + \rho \frac{v_e'}{2} = P_0 + \rho g z_s + \rho \frac{v_s'}{2}$$

or $z_e = z_s$ et $v_e \simeq 0$ → $P_0 = \rho \frac{v_s'}{2}$ → $v_{s_m}' = \frac{2P_0}{\rho}$

d'où $h_m = \frac{v_{sm}'}{2g} = \frac{P_0}{\rho g} = \frac{3.10^5}{10^3 \times 10} = 30\ m$

11) hors prog : f dépend de Re et de la rugosité (cf Moody)

on reprend $\frac{1}{2} \rho Q (v_s' - v_e') = P_{int} + P_{frt}$

avec $v_e = 0$ on cherche $P_{dissip} = -P_{int}$ car $P_{int} < 0$

c'est perdue par l'eau.

dans P_{frt} on a la forme de pression

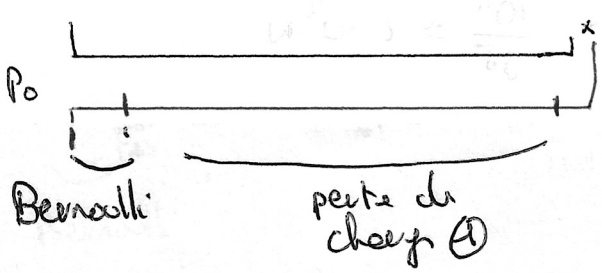
en entrée $P_e v_e S_e = P_1 v A$ car $v_e = v$

" " $-P_s v_s S_s = -P_2 v A$

$P_{dissip} : vA(P_1 - P_2) - \frac{1}{2} \rho Q (v_s' - v_e')$

$= Q(P_2 - P_1)$ 0 car $v = v_s$

12)



Bernoulli à entrée →

$P_0 = \rho \frac{v'}{2} + P_1$

ou $P_1 = P_0 - \frac{\rho v'}{2}$

sur le Tuyau → Bernoulli avec perte de charge

$\Delta P_c = (P_2 + \rho \frac{v'}{2} + \rho g z)_s - (P_1 + \rho \frac{v'}{2} + \rho g z)_e = P_2 - P_1 = -\frac{1}{2} \rho v' \frac{L}{D} f$

$P_2 = P_0 - \frac{\rho v'}{2}(1 + \frac{L}{D} f)$ 0 car la surpression est nulle à la sortie

Ensuite à sortie $\Delta P_c = (\frac{P_s}{\rho} + \rho \frac{v_s'}{2})_s - (P_2 + \rho \frac{v'}{2})_e$

d'où $P_2 = \frac{\rho}{2}(v_s' - v^2) - \Delta P_c = \frac{\rho}{2}(v_s' - v') + \frac{1}{2} \rho v_s' K$

d'où $P_0 - \frac{\rho v'}{2}(1 + \frac{L}{D} f) = \frac{\rho}{2}(v_s' - v') + \frac{1}{2} \rho K v_s'$

or $v = v_s \frac{A_s}{A} = v_s \frac{d^2}{D^2}$ → $P_0 - \frac{\rho}{2} v_s' \frac{d^4}{D^4}(1 + \frac{L}{D} f) =$

$$\rho/2\,(v_5')\left(1-\frac{d^4}{D^4}\right)+\frac{\rho K v_5'}{2}$$

$$\text{d'où } v_5' = \frac{2P_0/\rho}{\frac{d^4}{D^4}\left(1+\frac{L\delta}{D}\right)+K+\left(1-\frac{d^4}{D^4}\right)}$$

Si $f=0$ et $K=0$, on retrouve $v_5' = \frac{2P_0}{\rho}$

$v_5' = \frac{v_{5m}'}{''}$ $\Rightarrow v_5 < v_{5m}$ → la hauteur $h < h_m$

13) Calcul pénible → sans rétrécissement $d=D$ et $K=0$

$$v_5' = \frac{2P_0/\rho}{1+\frac{L\delta}{D}} \rightarrow v_5 = 5{,}4\ m/s \quad \text{et } v = v_5$$

$$\text{d'où } h = \frac{v_5'}{2g} = 1{,}5\ m$$

avec rétrécissement on a $v_5 = 20\ m/s$ et $v = v_5\frac{d^2}{D^2}$

$$v = 20\times\left(\frac{1}{25}\right)^2 = \frac{20}{25\times25} = \frac{4}{5\times25} = \frac{4}{75} = 5{,}3\,10^{-2}\ m/s$$

et $h = 20\ m$