

Sujet d'entraînement n° 5

Phénomènes de transport, thermochimie

18 mars 1965 : le premier piéton dans l'espace

Extrait d'une épreuve qui traitait de divers aspects des « aventures » du premier piéton de l'espace Alexei Arkhipovitch Leonov (1934-2019) qui réalisa la première sortie extra-véhiculaire dans le vide spatial.

1 Difficile survie sur Terre à cause du froid

Au moment de rentrer sur Terre, le système de guidage automatique, qui est censé orienter le vaisseau convenablement pour la rentrée, ne fonctionne pas correctement. L'orientation doit se faire manuellement et le vaisseau atterrit 2000 km plus loin que prévu et se pose sur une couche de neige d'environ 2 m d'épaisseur. Le choc endommage le vaisseau qui ne ferme plus. Le froid glacial pénètre à l'intérieur et les deux hommes d'équipage essaient de réchauffer comme ils peuvent.

1. Un homme nu perd de l'énergie par des phénomènes de convection et de rayonnement avec une puissance surfacique $p_p = \alpha(T_h - T_{\text{ext}})$, où T_h est la température de surface de la peau de l'homme, T_{ext} est la température du milieu extérieur supposée constante, ce qui permet de considérer α constante aussi, égale à $\alpha = 9,0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. Il y a conduction à travers la peau d'épaisseur $e = 1 \text{ mm}$ et de conductivité thermique $\lambda = 0,63 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La température du corps humain en dessous du derme est uniforme et égale à $T_{\text{éq}} = 310 \text{ K} = 37 \text{ }^\circ\text{C}$. On se place en régime permanent. On fait l'hypothèse simplificatrice de planéité locale, l'épaisseur e étant très inférieure aux rayons de courbure de la peau.

1.a) Définir la notion de résistance thermique R_{diff} de conduction associée au derme de l'homme nu dont la surface vaut $S = 1,5 \text{ m}^2$. Donner son expression en fonction de e , λ et S . Calculer sa valeur.

1.b) Définir la résistance de convection-rayonnement R_{cr} de l'homme nu et préciser si elle est en parallèle ou en série avec R_{diff} .

L'organisme de l'homme émet de l'eau par les voies respiratoires, ce qui correspond à une puissance $P_e = 8 \text{ W}$. Le métabolisme lui apporte une puissance P_m .

1.c) Calculer la puissance P_m qui permettrait à un homme nu de vivre dans un environnement à $T_{\text{ext}} = 263 \text{ K}$. Commenter, sachant qu'en général le métabolisme d'un homme normalement nourri peut lui fournir 150 W.

1.d) En fait, les cosmonautes sont habillés de leur scaphandre qui les recouvre à 90 %. On considère qu'au niveau de leur combinaison d'épaisseur $e' = 5 \text{ cm}$, il n'y a plus ni convection ni rayonnement, mais seulement conduction avec une conductivité égale à $\lambda' = 0,05 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et qu'on peut négliger le phénomène de diffusion thermique dans le derme. Calculer la résistance équivalente et la puissance P'_m qui permettrait aux cosmonautes de survivre à la température de $-10 \text{ }^\circ\text{C}$. Commenter.

La température peut descendre jusqu'à $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ la nuit; fort heureusement, un hélicoptère a pu larguer des vêtements adaptés au grand froid, et des sauveteurs arrivés en ski ont pu leur construire une cabane pour s'abriter jusqu'à leur départ le lendemain vers une zone où un hélicoptère pouvait se poser.

2 Existence du pergélisol

Un pergélisol (ou *permafrost* en anglais) est un sol dont la température se maintient en dessous de $0 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant plusieurs années consécutives. On considère que la température de surface du sol sibérien varie de façon périodique avec le temps, aussi bien à l'échelle de la journée que de l'année. Le sol occupe le milieu $z > 0$ (voir figure 1).

On posera, en utilisant les grandeurs complexes, la représentation complexe de la température de surface, imposée par l'air environnant :

$$T(z = 0, t) = \theta_0 e^{i\omega t} + T_0 = T_{\text{ext}}(t).$$

On suppose que la température reste finie, qu'il n'y a pas de source à l'intérieur et que dans le sol la température évolue à la même fréquence que la température de surface.

2. Pourquoi peut-on s'intéresser à une variation harmonique? Que représentent T_0 et θ_0 ?

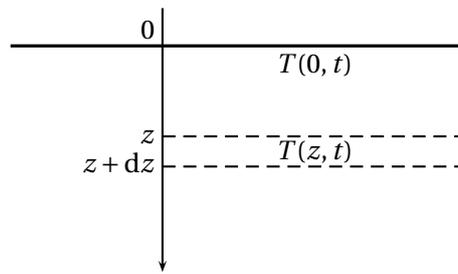


FIGURE 1 – Température dans le sol

3. Traduire le premier principe pour le système élémentaire de section S , situé entre z et $z + dz$ en supposant que le sol est caractérisé par une capacité thermique massique c , une masse volumique μ et une conductivité thermique λ supposées constantes et uniformes.

En déduire l'équation aux dérivées partielles à laquelle obéit $T(z, t)$.

4. On cherche des solutions à variables séparées, du type $T(z, t) - T_0 = f(z) e^{i\omega t}$.

4.a) À quelle équation différentielle obéit $f(z)$? Quelle est la dimension de $\frac{\omega c \mu}{\lambda}$?

4.b) En déduire la loi $T(z, t)$. Quel type de solution avez-vous retenu?

4.c) Exprimer la longueur de pénétration de l'onde et la vitesse de phase en fonction de μ , ω , c et λ .

4.d) Le sol est caractérisé par les valeurs suivantes :

$$\lambda = 1,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \quad c = 9,0 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \quad \mu = 1,6 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Calculer la longueur de pénétration de l'onde engendrée par les variations annuelles de température.

4.e) En Sibérie, la température moyenne sur une année de la ville Oïmiakon vaut -16°C avec des amplitudes de variations d'environ 40°C . Jusqu'à quelle profondeur le sol restera-t-il gelé en été?

3 Thermokarst dû aux bulles de méthane

Données

constituant physico-chimique	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-74,4	-111	-393,5	-285,8

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'hydrate de méthane $(\text{CH}_4)_8 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$, naturellement présent dans le sol, est un composé d'origine organique, constitué d'une fine cage de glace dans laquelle le méthane CH_4 est piégé : le sol gelé constitue une sorte d'éponge qui stabilise le méthane sous forme solide. L'hydrate de méthane est stable à basse température et forte pression. À une profondeur donnée, un réchauffement peut le rendre instable, donnant naissance à de l'eau liquide et à du gaz méthane. Les bulles de méthane forment une sorte de nasse qui vient éclater à la surface, engendrant le thermokarst. On voit des cratères gigantesques se former. La figure 2 représente un cratère d'une profondeur $H = 50 \text{ m}$ et de rayon $R = 40 \text{ m}$.

En Sibérie, le réchauffement climatique est 2,5 fois plus important qu'ailleurs, et certains biologistes craignent que des virus vieux de plusieurs milliers d'années soient ainsi réactivés et créent des situations sanitaires à très haut risque.

La taïga peut avoir l'aspect d'un véritable brasier pendant les mois d'été. Le départ des feux peut être d'origine humaine, mais ils sont aussi entretenus par la grande quantité de méthane qui vient en surface. Le méthane est auto-inflammable comme le montre l'existence des feu-follets au-dessus des marécages.

On s'intéresse aux propriétés chimiques du méthane.

5. Écrire les réactions de combustion complète (réaction 1) ou incomplète (réaction 2) du méthane CH_4 . Une combustion complète donne naissance à la forme oxydée du carbone CO_2 tandis qu'une combustion incomplète donne naissance à la forme oxydée CO . On supposera que l'eau formée est à l'état liquide.

6. Calculer les enthalpies standard de ces deux réactions, supposées indépendantes de la température.



FIGURE 2 – Thermokarst

7. En assimilant les bulles de méthane à des sphères de rayon 40 m, à la température 273 K et sous la pression 1 bar, calculer l'énergie maximale libérée par l'oxydation de la bulle. Évaluer le volume d'air nécessaire. On considère les gaz parfaits et l'air comme un mélange parfait contenant 20 % de dioxygène et du diazote.

8. En supposant l'oxydation complète totale (réaction 1), quelle température obtiendrait-on à partir d'une température estivale de 27 °C? On supposera la combustion suffisamment rapide pour considérer que le système siège de la transformation chimique évolue de manière isobare et adiabatique. On admet que les gaz parfaits sont caractérisés par une capacité thermique molaire isobare $C_{p,m} = 21 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

La capacité thermique isobare molaire de l'eau liquide vaut $C'_{p,m} = 75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et son enthalpie molaire de vaporisation $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = L_{\text{vap}} = 40,8 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 100 °C.

La température de vaporisation de l'eau sous 1 bar est $T_{\text{vap}} = 100 \text{ °C}$.

Commenter le résultat, sachant que la température d'auto-inflammation des herbes sèches et des brindilles est de l'ordre de 300 °C.

4 Ressources minières de la Sibérie

Grace au territoire sibérien, la Russie est un gros production mondial d'un grand nombre de métaux et autres produits miniers. Elle est le premier producteur mondial de diamant et le deuxième de nickel. Elle y produit aussi cuivre, cobalt, plomb, argent, or, titane, zinc, molybdène, uranium, lithium, pétrole et charbon. Cette exploitation massive a commencé vers 1929 avec la création de Norilsk, ville usine longtemps tenue secrète.

Données

Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$, $M(\text{O}) = 16$ et $M(\text{Ni}) = 58,7$

4.1 Le diamant

En Sibérie existent de gigantesques mines de diamant à ciel ouvert. On peut se poser la question de l'existence de diamant dans certaines parties du monde. En Sibérie, les réserves les plus importantes sont situées dans des zones qui ont été les lieux d'impact de météorites.

9. On donne les valeurs à 298 K des potentiels chimiques standard μ° ainsi que des masses volumiques des variétés allotropiques du carbone que sont le graphite et le diamant. La masse volumique est supposée invariable.

Variété allotropique du carbone	graphite	diamant
Masse volumique	$2,2 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$3,5 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Potentiel chimique standard μ° à 298 K	0	$2,88 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

9.a) Rappeler la définition du potentiel chimique d'un constituant. Quelle est la variété thermodynamiquement stable du carbone dans les conditions habituelles (298 K et 1 bar) ?

9.b) Rappeler l'identité thermodynamique pour l'enthalpie libre $G(T, P, n)$ d'un corps pur.

Le volume molaire du corps pur étant défini par $V_m = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P}$, montrer que $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V_m$.

9.c) En déduire sous quelle pression les deux variétés allotropiques pourraient être en équilibre à 298 K.

9.d) Commenter.

4.2 Le nickel

Le nickel est le cinquième élément le plus important de la Terre. C'est un métal dur, malléable et ductile ce qui est à l'origine de sa principale utilisation dans les aciers inoxydables et dans les alliages de nickel comme par exemple dans les pièces de monnaie. De nos toits aux toitures des immeubles, les alliages contenant du nickel sont omniprésents dans notre quotidien. La pointe du Chrysler Building à New York est faite en grande partie de nickel, ce qui lui a permis de rester brillante jusqu'à aujourd'hui. En association avec le cuivre ou le chrome, il est indispensable dans l'aéronautique ou l'électronique. Et avec du cadmium ou du zinc, il est utilisé dans les accumulateurs qui équipent de plus en plus les voitures hybrides et électriques. Ces utilisations concernent des applications de hautes technologies.

Le procédé Mond est un procédé de purification à 99,9 % du métal qui utilise la facilité unique du nickel à former du tétracarbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Le nickel, obtenu par réduction du minerai, est un produit solide impur contenant du cobalt, du fer et du cuivre.

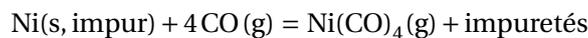
Données

On supposera toujours les enthalpies standard et les entropies standard de réaction indépendantes de la température dans des domaines entre deux changements d'état successifs.

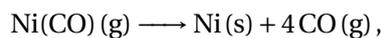
Le tétracarbonyle de nickel $\text{Ni}(\text{CO})_4$ est caractérisé par une température d'ébullition $T_{\text{vap}} = 316 \text{ K}$ sous 1 bar et une enthalpie standard de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Espèce chimique	Ni (s)	CO (g)	$\text{Ni}(\text{CO})_4$ (liq)
$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)		-111	-632
S_{298}° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	30	198	320

Le résidu métallique est traité au monoxyde de carbone CO à une température d'environ 50 à 60 °C, car seul le nickel réagit avec CO dans ces conditions, pour former un carbonyle gazeux selon

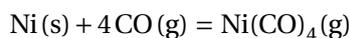


Le mélange gazeux de monoxyde de carbone et de tétracarbonyle de nickel est alors chauffé à une température d'environ 220 à 250 °C pour décomposer le $\text{Ni}(\text{CO})_4$, qui donne du nickel métallique selon



le nickel obtenu étant pur.

10. Établir l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction associée à la réaction



sous la forme $\Delta_r G^\circ(T) = a + bT$, où a et b sont des constantes numériques à déterminer.

Pour quelle température T_i obtient-on $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$? Calculer la constante de cette réaction à 50 °C et à 160 °C.

11. Commenter les signes de a et b .

Quel est l'effet d'une augmentation isobare de température?

Quel est l'effet d'une augmentation isotherme de pression?

12. La carbonylation industrielle est réalisée dans des fours à tambours rotatifs, à la température $T_1 = 316 \text{ K}$ et à la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Pourquoi le four doit-il donc être vigoureusement refroidi à l'eau pour rester à 50 °C?

Évaluer la quantité de chaleur évacuée par l'eau de refroidissement pour la transformation d'une tonne de nickel en carbonyle.

Évaluer la fraction molaire x du tétracarbonyle dans ces conditions, une fois l'équilibre atteint, en supposant que la réaction est très avancée dans le sens $\xrightarrow{1}$.