

Sujet d'entraînement n° 5

Solution

18 mars 1965 : le premier piéton dans l'espace

1 Difficile survie sur Terre à cause du froid

1.a) La résistance thermique est définie par

$$T_h - T_{ext} = R_{diff} \Phi,$$

où  $\Phi$  est le flux thermique traversant le derme vers l'extérieur.

On a en régime stationnaire

$$\Phi = j_Q S = -\lambda \frac{dT}{dx} S = -\lambda \frac{T_{ext} - T_h}{e} S$$

d'où

$$R_{diff} = \frac{e}{\lambda S}.$$

On calcule  $R_{diff} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$ .

1.b) La résistance de convection-rayonnement est définie par

$$T_h - T_{ext} = R_{cr} \Phi_{cr}.$$

où le flux conducto-rayonnant est donné par

$$\Phi_{cr} = p_p S = \alpha S (T_h - T_{ext}).$$

On en déduit

$$R_{cr} = \frac{1}{\alpha S}.$$

Le même flux traverse le derme humain et est transmis par conduction et rayonnement à la surface de la peau.

La résistance  $R_{cr}$  et donc **en série** avec  $R_{diff}$ .

1.c) Effectuons un bilan d'énergie en prenant l'homme comme système.

En régime stationnaire, on a

$$0 = \delta Q_{reçu} + P_{créé} dt$$

avec

$$\delta Q_{reçu} = -P_e dt - \Phi dt$$

et  $P_{créé} = P_m$ , soit

$$0 = -P_e - \Phi + P_m.$$

Compte tenu des questions précédentes, on a

$$\Phi = \frac{T_h - T_{ext}}{R_{diff} + R_{cr}}$$

d'où

$$P_m = P_e + \frac{T_h - T_{ext}}{R_{diff} + R_{cr}}.$$

On calcule  $P_m = 634 \text{ W}$ .

Le métabolisme ne permet pas d'assurer la survie d'un homme nu dans un tel environnement.

1.d) Sur 90 % de la surface corporelle  $S$ , la résistance thermique est constituée d'une épaisseur  $e$  de derme de conductivité  $\lambda$ , et d'une épaisseur  $e'$  de combinaison de conductivité  $\lambda'$ ; ces deux résistances étant en série, la résistance thermique équivalente est

$$R_1 = \frac{e}{\lambda \times 0,9S} + \frac{e'}{\lambda' \times 0,9S}.$$

Les 10 % de la surface corporelle restants sont constitués d'une épaisseur  $e$  de derme et d'une résistance de convection-rayonnement, placées en série, soit

$$R_2 = \frac{e}{\lambda \times 0,1S} + \frac{1}{\alpha \times 0,1S}.$$

Les résistances thermiques  $R_1$  et  $R_2$  sont placées en parallèle; la résistance équivalente est donc

$$R_{eq} = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}.$$

On calcule  $R_{eq} = 0,37 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$ .

En faisant un bilan de puissance similaire à celui de la question 1.c, on obtient la puissance nécessaire

$$P'_m = P_e + \frac{T_h - T_{ext}}{R_{eq}},$$

soit  $P'_m = 134 \text{ W}$ .

Le métabolisme peut tout à faire produire cette puissance.

2 Existence du pergélisol

2. On peut s'intéresser à une variation harmonique car l'équation de la chaleur est linéaire.

$T_0$  : valeur moyenne de la température au sol;

$\theta_0$  : amplitude des variations de la température au sol.

3. Le premier principe pour le système élémentaire de section  $S$ , situé entre  $z$  et  $z + dz$  s'écrit sous la forme du bilan d'énergie

$$\mu c S dz dT = [\Phi(z, t) - \Phi(z + dz, t)] dt$$

avec

$$dT = T(z, t + dt) - T(z, t) = \frac{\partial T}{\partial t} dt$$

d'où

$$\mu c S \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial \Phi}{\partial z}.$$

On a

$$\Phi(z, t) = j_Q(z, t) S = -\lambda S \frac{\partial T}{\partial z}$$

d'où

$$\mu c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}. \tag{1}$$

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

4.a) 'Ecrivons que  $T(z, t) - T_0 = f(z)e^{i\omega t}$  vérifie l'équation (1) :

$$i\omega\mu c f(z) = \lambda \frac{d^2 f}{dz^2}$$

soit

$$\frac{d^2 f}{dz^2} = \frac{i\omega\mu c}{\lambda} f(z).$$

Les deux termes ont pour dimension  $\frac{[f]}{L^2}$ , d'où

$$\left[ \frac{\omega\mu c}{\lambda} \right] = L^{-2}.$$

4.b) L'équation caractéristique associée à (2) est

$$r^2 = \frac{i\omega\mu c}{\lambda} = \frac{\omega\mu c}{\lambda} \exp\left(\frac{i\pi}{2}\right).$$

Ses racines sont

$$r_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{\omega\mu c}{\lambda}} \exp\left(\frac{i\pi}{4}\right) = \pm \sqrt{\frac{\omega\mu c}{2\lambda}} (1 + i).$$

La solution générale de (2) est

$$f(z) = A \exp\left(\sqrt{\frac{\omega\mu c}{2\lambda}} z\right) \exp\left(i\sqrt{\frac{\omega\mu c}{2\lambda}} z\right) + B \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega\mu c}{2\lambda}} z\right) \exp\left(-i\sqrt{\frac{\omega\mu c}{2\lambda}} z\right).$$

Le premier terme diverge pour  $z \rightarrow +\infty$ , ce qui impose  $A = 0$ .

On a donc

$$f(z) = B \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega\mu c}{2\lambda}} z\right) \exp\left(-i\sqrt{\frac{\omega\mu c}{2\lambda}} z\right),$$

d'où

$$T(z, t) = T_0 + B \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega\mu c}{2\lambda}} z\right) \exp\left(i\omega t - i\sqrt{\frac{\omega\mu c}{2\lambda}} z\right)$$

On a

$$T(0, t) = T_0 + \theta_0 e^{i\omega t}$$

d'où  $B = \theta_0$ . La température (réelle) est donc donnée par

$$T(z, t) = T_0 + \theta_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega\mu c}{2\lambda}} z\right) \cos\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega\mu c}{2\lambda}} z\right).$$

4.c) La température décroît selon  $e^{-z/\delta}$ , avec une longueur de pénétration

$$\delta = \sqrt{\frac{2\lambda}{\omega\mu c}}.$$

Le terme sinusoïdal  $\cos\left[\omega\left(t - \frac{z}{v_\varphi}\right)\right]$  est caractéristique d'une onde progressive de vitesse de phase

$$v_\varphi = \sqrt{\frac{2\lambda\omega}{\mu c}}.$$

► La vitesse de phase dépend de la pulsation  $\omega$ , le phénomène est donc dispersif.

4.d) Les variations annuelles de température correspondent à une période

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = 365 \times 24 \times 3600 \text{ s.}$$

On calcule  $\delta = 3,2 \text{ m}$ .

4.e) Le sol reste gelé à la profondeur  $z$  si  $T_{\max}(z) < 0$ .

Le sol reste donc gelé jusqu'à la profondeur  $z_{\max}$  telle que  $T_{\max}(z_{\max}) = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

On a

$$T_{\max}(z) = T_0 + \theta_0 e^{-z/\delta}$$

On en déduit

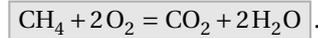
$$z_{\max} = \delta \ln\left(\frac{\theta_0}{T_{\max}(z_{\max}) - T_0}\right).$$

Avec  $\theta_0 = 40 \text{ K}$  et  $T_{\max}(z_{\max}) = 273 \text{ K}$ , on calcule

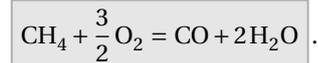
$$z_{\max} = 2,9 \text{ m}.$$

### 3 Thermokarst dû aux bulles de méthane

5. Réaction 1 :



Réaction 2 :



6. On calcule

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \Delta_f H_i^\circ$$

pour chaque réaction, soit

$$\Delta_r H_1^\circ = -890,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et

$$\Delta_r H_2^\circ = -608,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

► Ces deux réactions sont exothermiques.

7. On peut écrire l'équation d'état des gaz parfait pour la sphère de méthane de rayon  $a$  :

$$PV = nRT \quad \text{avec} \quad V = \frac{4}{3}\pi a^3.$$

La quantité de matière dans la bulle de méthane vaut donc

$$n = \frac{4\pi a^3 P}{3RT} = \frac{4\pi(40)^3 \times 10^5}{3 \times 8,31 \times 273} = 1,18 \times 10^7 \text{ mol.}$$

L'énergie libérée par l'oxydation de la bulle est donnée par

$$|\Delta H| = n |\Delta_r H_1^\circ|$$

soit  $Q = 1,05 \times 10^{10} \text{ kJ}$ .

L'oxydation de  $n$  moles de  $\text{CH}_4$  nécessite  $2n$  moles de  $\text{O}_2$  soit un volume

$$V(\text{O}_2) = 2 \times \frac{4}{3}\pi a^3.$$

Le volume d'air correspondant est

$$V_{\text{air}} = 5V(\text{O}_2) = 10 \times \frac{4}{3}\pi a^3.$$

On calcule  $V_{\text{air}} = 2,68 \times 10^6 \text{ m}^3$ .

8. En considérant que le système siège de la transformation chimique évolue de manière isobare et adiabatique, son évolution est caractérisée par

$$\Delta H = 0.$$

Le système initial comporte

$$\begin{cases} n & \text{moles de CH}_4(\text{g}) \\ 2n & \text{moles de O}_2(\text{g}) \\ 8n & \text{moles de N}_2(\text{g}) \end{cases}$$

à la température  $T_1 = 273 \text{ K}$ .

Décomposons la transformation en 3 étapes.

**Étape 1 :** réaction chimique isotherme conduisant aux produits, soit  $n$  moles de  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $2n$  moles de  $\text{H}_2\text{O}(\ell)$  et  $8n$  moles de  $\text{N}_2(\text{g})$ .

**Étape 2 :** élévation de température des produits de  $T_1 = 273 \text{ K}$  à  $T_{\text{vap}} = 373 \text{ K}$ .

**Étape 3 :** vaporisation des  $2n$  moles d'eau, conduisant à  $2n$  moles de  $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ .

**Étape 4 :** élévation de température du système de  $T_{\text{vap}}$  à la température finale  $T_f$ .

Calculons les variations d'enthalpie de chacune de ces étapes :

$$\Delta H_1 = n\Delta_r H_1^\circ,$$

$$\Delta H_2 = 9nC_{\text{pm}}(T_{\text{vap}} - T_1) + 2nC'_{\text{pm}}(T_{\text{vap}} - T_1),$$

$$\Delta H_3 = 2nL_{\text{vap}},$$

et

$$\Delta H_4 = 11nC_{\text{pm}}(T_f - T_{\text{vap}}).$$

L'enthalpie étant une fonction d'état, on peut écrire

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = 0,$$

d'où

$$T_f = T_{\text{vap}} + \frac{(9C_{\text{pm}} + 2C'_{\text{pm}})(T_1 - T_{\text{vap}}) - 2L_{\text{vap}} - \Delta_r H_1^\circ}{11C_{\text{pm}}}.$$

On calcule  $T_f = 3730 \text{ K} = 3456 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Cette température est largement suffisante pour entraîner l'auto-inflammation des herbes sèches et des brindilles.

## 4 Ressources minières de la Sibérie

### 4.1 Le diamant

9.a) Le potentiel chimique d'un constituant est défini par

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}.$$

L'espèce la plus stable est l'espèce de potentiel chimique le plus bas : c'est donc **le graphite le plus stable**.

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

$$dG = -Sdt + VdP + \mu dn.$$

Le théorème de Schwarz permet d'écrire

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n \partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial n}$$

soit

$$\left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{P,T} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T,n}.$$

Le volume molaire étant défini par  $V_m = \frac{\partial V}{\partial n}$ , on en déduit

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V_m.$$

9.c) On peut écrire

$$d\mu = \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P dT.$$

À température fixée, on a donc

$$d\mu = \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T dP = V_m dP.$$

On en déduit

$$\mu(T, P) - \mu(T, P^\circ) = \int_P^{P^\circ} V_m dP$$

soit

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + (P - P^\circ)V_m = \mu^\circ(T) + (P - P^\circ)\frac{M}{\rho},$$

le volume molaire étant donné par

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{V}{m} \frac{m}{n} = \frac{1}{\rho} M.$$

Les deux variétés allotropiques sont en équilibre lorsque leurs potentiels chimiques sont égaux, soit

$$\mu_1^\circ(T) + (P - P^\circ)\frac{M}{\rho_1} = \mu_2^\circ(T) + (P - P^\circ)\frac{M}{\rho_2}$$

On en déduit la pression

$$P = P^\circ + \frac{\mu_2^\circ - \mu_1^\circ}{M \left( \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right)}.$$

On calcule  $P = 1,4 \text{ GPa}$ .

9.d) On ne peut rencontrer de telles pression qu'à de grandes profondeurs, ou lors d'un choc de météorite.

### 4.2 Le nickel

Données

10. Attention : l'espèce  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  est à l'état gazeux dans l'équation donnée, tandis que les données thermodynamiques sont relatives à son état liquide.

Considérons les réactions :



et



On calcule

$$\Delta_r H_3^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Ni}(\text{CO})_4(\ell)) - 4\Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{g})) \\ = -188 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On a

$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_{\text{vap}} H^\circ = 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Les équations-bilan sont reliées par

$$(R1) = (R2) + (R3)$$

d'où d'après la loi de Hess

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_3^\circ.$$

On a donc  $\Delta_r H_1^\circ = -158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

On calcule de même

$$\Delta_r S_2^\circ = 320 - 30 - 4 \times 198 = -502 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

et

$$\Delta_r S_3^\circ = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{T_{\text{vap}}} = \frac{30e3}{316} = 95 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

D'après la loi de Hess

$$\Delta_r S_1^\circ = \Delta_r S_2^\circ + \Delta_r S_3^\circ.$$

soit  $\Delta_r S_1^\circ = -407 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

L'enthalpie libre standard de réaction est donnée par

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ,$$

de la forme  $\Delta_r G^\circ(T) = a + bT$  avec

$$a = -158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad b = 407 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On obtient  $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$  pour

$$T_i = -\frac{a}{b} = \frac{158}{0,407}$$

soit  $T_i = 388 \text{ K} = 115 \text{ }^\circ\text{C}$ .

► On a alors  $K^\circ(T_i) = 1$ .

La constante d'équilibre est donnée par

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{158 \times 10^3}{8,31 \times T} - \frac{407}{8,31}\right).$$

On calcule

$$K^\circ(50 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,97 \times 10^4$$

et

$$K^\circ(160 \text{ }^\circ\text{C}) = 6,30 \times 10^{-3}.$$

11. On a  $a = \Delta_r H^\circ < 0$  : la réaction est **exothermique**.

On a  $b = -\Delta_r S^\circ > 0$  soit  $\Delta_r S^\circ < 0$ ; la réaction s'accompagne d'une **diminution de la quantité de gaz**.

La réaction étant exothermique, une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens  $\leftarrow$ .

Une augmentation isotherme de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse, c'est-à-dire dans le sens  $\rightarrow$ .

12. La réaction étant exothermique, elle entraîne une élévation de température du milieu réactionnel, qui se traduit par un déplacement de l'équilibre dans le sens  $\leftarrow$ , baissant le rendement de l'opération.

Il faut donc refroidir le milieu réactionnel pour empêcher cette élévation de température.

Une tonne de nickel représente

$$n = \frac{m}{M(\text{Ni})} = \frac{10^6}{58,7} = 1,70 \times 10^4 \text{ mol}.$$

La quantité de chaleur évacuée lors de la réaction est  $Q = n|\Delta_r H^\circ|$  soit  $Q = 2,7 \times 10^9 \text{ J}$ .

À l'équilibre, on a

$$K^\circ = \frac{a_{\text{Ni}(\text{CO})(\text{g})}}{a_{\text{Ni}(\text{s})} (a_{\text{CO}(\text{g})})^4}$$

avec  $a_{\text{Ni}(\text{s})} = 1$  pour la phase solide,

$$a_{\text{CO}(\text{g})} = x_{\text{CO}(\text{g})} \frac{P}{P^\circ} = (1-x) \frac{P}{P^\circ}$$

car  $x + x_{\text{CO}(\text{g})} = 1$ , et

$$a_{\text{Ni}(\text{CO})(\text{g})} = x \frac{P}{P^\circ}.$$

On a donc

$$K^\circ = \frac{x}{(1-x)^4} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-3}.$$

On se place à  $P = P^\circ$ . On considère la réaction très avancée, ce qui permet d'approximer  $x \approx 1$  au numérateur, d'où

$$K^\circ = \frac{1}{(1-x)^4}.$$

On en déduit

$$x = 1 - \left(\frac{1}{K^\circ}\right)^{1/4}.$$

On calcule  $x = 0,92 = 92 \%$ .

L'hypothèse d'un équilibre très avancé dans le sens  $\rightarrow$  est valide.