

Centrale-Supélec 2016, filière PSI, épreuve de Physique-Chimie 2

Corrigé proposé par JPh Caniparoli ; pour me contacter (erreurs, ...) : artefact.act@wanadoo.fr

I Le chlorure de sodium, un sel courant pour de nombreuses applications

I.A - obtention de cristaux de chlorure de sodium par évaporation d'eau de mer

I.A.1)

La salinité de l'eau de mer (concentration massique des espèces ioniques en solution) est supérieure à la concentration massique de chlorure de sodium car l'eau de mer contient d'autres espèces ioniques, par exemple du chlorure de magnésium dissout.

- le vent est favorable à l'évaporation car il emporte par convection la vapeur d'eau qui se forme de manière plus efficace que la diffusion
- le soleil est favorable car le rayonnement absorbé apporte de l'énergie à l'eau, ce qui provoque son échauffement et l'augmentation de la pression de vapeur saturante dans l'air au voisinage de la surface de l'eau.

I.A.2)

$$c = \frac{w}{\mathcal{M}} = \frac{27,2}{23 + 35,5} \frac{27,2}{58,5} = 0,465 \text{ mol L}^{-1}$$

I.A.3)

On considère que l'évaporation se déroule à température ambiante plutôt qu'à 100°C, donc on utilise pour une solution de chlorure de sodium pure saturée

$$K_s = [\text{Na}^+][\text{Cl}^-] = c_{\text{sat}}^2 ; c_{\text{sat}} = c^{\ominus} \sqrt{K_s} = 6 \text{ mol L}^{-1} = 351 \text{ g L}^{-1}$$

a) La conservation de la masse totale de chlorure de sodium lors de l'évaporation s'écrit lors de l'apparition du premier cristal (tout le chlorure de sodium est encore en solution)

$$V_{\text{initial}} c_{\text{initial}} = V_{\text{limite}} c_{\text{sat}} ; \frac{V_{\text{limite}}}{V_{\text{initial}}} = \frac{c_{\text{initial}}}{c_{\text{sat}}}$$

soit un pourcentage de diminution volumique

$$\rho = \frac{V_{\text{initial}} - V_{\text{limite}}}{V_{\text{initial}}} = 1 - \frac{c_{\text{initial}}}{c_{\text{sat}}} = 1 - \frac{0,465}{6} = 0,922 = 92,2\%$$

b) Le bilan de matière pour le sel en solution entre l'état initial et l'état où 80% du sel est précipité s'écrit

$$m_{\text{final}} = c_{\text{sat}} V_{\text{final}} = 0,2 m_{\text{initial}} = 0,2 c_{\text{initial}} V_{\text{initial}} : \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{initial}}} = 0,2 \frac{c_{\text{initial}}}{c_{\text{sat}}}$$

soit

$$\rho = 1 - 0,2 \frac{c_{\text{initial}}}{c_{\text{sat}}} = 1 - 0,2 \frac{0,465}{6} = 0,9845 = 98,45\%$$

Il peut être intéressant de ne pas évaporer toute l'eau pour éviter que le sel ne prenne en bloc ce qui rend sa récolte plus difficile.

c) La présence de MgCl_2 qui partage avec NaCl l'ion Cl^- favorise la précipitation de NaCl par effet d'ion commun. Lorsque l'équilibre de précipitation de NaCl est établi, $[\text{Na}^+][\text{Cl}^-] = K_s$, et l'augmentation de $[\text{Cl}^-]$ associé à la présence de MgCl_2 conduit à une diminution de $[\text{Na}^+]$, donc à une précipitation plus importante. Pour une même quantité de précipité, la concentration d'ions sodium restant en solution est plus faible, donc le volume plus important : le pourcentage de diminution volumique est plus faible.

Vérification par le calcul du début de précipitation (non demandé) : la solubilité du chlorure de magnésium dans l'eau à 20°C est comparable à celle du chlorure de sodium ($5,7 \text{ mol L}^{-1}$). La concentration du chlorure de magnésium est beaucoup plus faible que celle du chlorure de sodium : $\mathcal{M}(\text{MgCl}_2) = 95,3 \text{ g mol}^{-1}$, $c = 3,8/95,3 = 40 \text{ mmol L}^{-1}$, donc on peut supposer que le chlorure de sodium précipite en premier. Avec les données précédentes, pour l'eau de mer,

$$[\text{Na}^+] = 0,465 \text{ mol L}^{-1} ; [\text{Cl}^-] = 0,465 + 2 \times 0,04 = 0,545 \text{ mol L}^{-1}$$

En début de précipitation

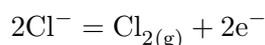
$$K_S = [\text{Na}^+][\text{Cl}^-] = 0,465 \times 0,545 \times \left(\frac{V_{\text{initial}}}{V_{\text{limite}}} \right)^2 : \frac{V_{\text{limite}}}{V_{\text{initial}}} = \sqrt{\frac{0,465 \times 0,545}{36}} = 0,084$$

soit un pourcentage de réduction de volume de 0,916 au lieu de 0,922

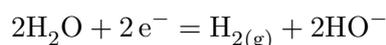
I.B - Production de dichlore et de soude

I.B.1)

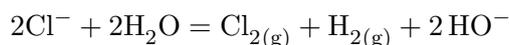
À l'anode il y a dégagement de Cl_2 gazeux résultant de l'oxydation des ions chlorures selon la demi-équation électronique



À la cathode il y a dégagement de H_2 gazeux résultant de la réduction de l'eau selon la demi-équation électronique (en milieu neutre ou basique)



L'équation-bilan est obtenue en faisant la somme de ces deux demi-équations :



elle implique l'échange de 2 électrons

I.B.2)

On utilise la relation

$$RT \ln(K^\ominus) = n\mathcal{F}(E_{\text{cathode}}^\ominus - E_{\text{anode}}^\ominus) = 2\mathcal{F} \left(E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) - E^\ominus(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) \right)$$

$$\frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln K^\ominus = 0,03 \log K^\ominus = 0 - 1,36 = -1,36 \text{ V} : \log K^\ominus = -45,3$$

$$K^\ominus = 10^{-45,3} = 5 \times 10^{-46}$$

$K^\ominus \ll 1$: la réaction n'est généralement pas possible thermodynamiquement. L'électrolyse permet cette réaction en apportant l'énergie nécessaire : pour une variation élémentaire d'avancement, le second principe s'écrit

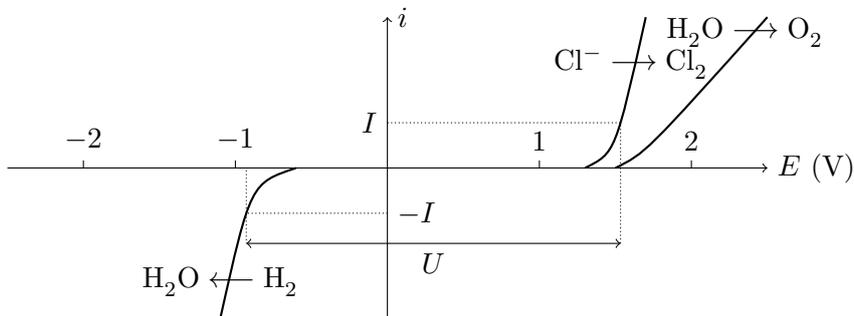
$$0 < \Delta_r G d\xi = dG = -T\delta S_{\text{créé}} + \delta W_{\text{ext}} ; \delta W_{\text{ext}} = dG + T\delta S_{\text{créé}} > 0$$

ce qui montre que la réaction nécessite un apport d'énergie extérieure pour se faire.

I.B.3)

- Courbe cathodique ($I < 0$) : réduction de l'eau selon la demi-réaction $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{HO}^-$
- Courbes anodiques ($I > 0$) oxydation des ions chlorures et de l'eau. L'oxydation des ions chlorures étant observée, elle correspond à la courbe située aux potentiels les plus bas.

Pour construire la tension à appliquer pour une intensité donnée I , on relève les points d'ordonnée I sur la courbe anodique et $-I$ sur la courbe cathodique, la différence d'abscisse représentant la tension à appliquer hors chute de potentiel due à la résistance ohmique de l'électrolyte qui se rajoute à la valeur précédente.



Si la tension augmente trop, on dépasse à l'anode $E = 1,5 \text{ V}$ et la réaction d'oxydation de l'eau apparaît en plus de la réaction d'oxydation des ions chlorure et de l'oxygène. Dans le cas de la synthèse du dichlore, l'oxydation de l'eau est une réaction parasite qui génère une circulation de courant inutile, source de pertes énergétiques.

I.B.4)

La cinétique intervient sur les réactions observées : on obtient du dichlore et non du dioxygène car la surtension associée à l'oxydation de l'eau est importante, traduisant un blocage de cette réaction. L'utilisation du ruthénium, en diminuant la surtension de l'oxydation de l'ion chlorure, favorise cinétiquement cette réaction par rapport à la réaction parasite non souhaitée d'oxydation de l'eau, de sorte que l'oxydation observée est celle des ions chlorure.

I.B.5)

- La production d'une mole de dichlore libère 2 moles d'électrons d'après la demi-réaction $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$. Le rendement faradique vaut $\rho_F = 0,75$, donc ce sont en fait $2/\rho = 2,67$ moles d'électrons qui sont libérés
- L'électrolyse est conduite sous une tension $U = 3,5\text{ V}$, soit une énergie nécessaire $\mathcal{F}U$ pour une mole d'électrons échangés, de charge \mathcal{F}
- En assimilant le chlore au gaz parfait, $V = 1\text{ m}^3$ de chlore sous $T = 25^\circ\text{C}$ et $P = 1\text{ bar}$ représentent

$$n = \frac{PV}{RT} = 40,4\text{ mol}$$

- la production de cette quantité de dichlore nécessite l'énergie

$$W_{\text{él}} = \frac{PV}{RT} \mathcal{F}U \frac{2}{\rho} = 3,64 \times 10^7\text{ J} = 36,4\text{ MJ}$$

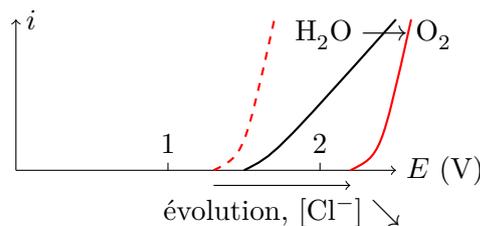
I.B.6)

Le potentiel de Nernst, correspondant à la limite du courant nul, du couple $(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-)$ s'écrit

$$E = E^\ominus(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) + 0,03 \log \left(\frac{P(\text{Cl}_2)}{P^\ominus[\text{Cl}^-]} \right)$$

Par conséquent la diminution de la concentration de Cl^- au cours de l'électrolyse conduit à une augmentation du potentiel de Nernst, donc à un déplacement de la courbe d'oxydation de Cl^- vers les potentiels élevés :

- dans un premier temps la tension d'électrolyse doit augmenter si on souhaite garder un courant constant, ou le courant d'électrolyse diminue à tension fixée ;
- et surtout la courbe d'oxydation de Cl^- peut se déplacer au-delà de la courbe d'oxydation de l'eau : dans ce cas la réaction d'oxydation de l'eau devient prépondérante, et en dessous d'une certaine concentration d'ions chlorure, on n'observe plus leur oxydation avec dégagement de dichlore mais uniquement celle de l'eau, avec dégagement de O_2 comme indiqué dans l'énoncé.



évolution de la courbe intensité potentiel du couple Cl_2/Cl^- (en rouge)
avec la concentration d'ions chlorure

réaction observée :

pointillés : oxydation de Cl^- ,
traits pleins : oxydation de H_2O .

I.B.7)

Degrés d'oxydation

n.o.	-1	0	+1
espèces	Cl ⁻	Cl ₂	ClO ⁻ , HClO

équilibre acido-basique : $\text{HClO} = \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ donc HClO est la forme basique et apparaît à pH faible.

On en déduit l'attribution

A	B	C	D
Cl ₂	Cl ⁻	HClO	ClO ⁻

D'après le diagramme le domaine de stabilité du dichlore n'existe que pour des pH inférieurs à 2,5 ; au-delà le dichlore se dismute en Cl⁻ et HClO ou ClO⁻, ce qu'on souhaite éviter, puisque l'objectif est d'obtenir Cl₂.

Il faut donc éviter la présence des ions hydroxyde dans le milieu où le dichlore se forme, ce qui conduirait à une augmentation du pH et à la dismutation du dichlore

I.B.8)

L'équilibre acido-basique s'écrit $\text{HClO} = \text{H}^+ + \text{ClO}^-$, soit

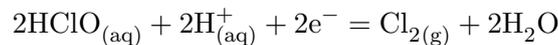
$$K_a = \frac{[\text{HClO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HClO}]} ; pK_a = \log \left(\frac{[\text{HClO}]}{[\text{ClO}^-]} \right) - \text{pH}$$

La frontière CD entre ces deux espèces est à pH = 7,5, soit avec la convention d'équirépartition des espèces aux frontières

$$pK_a = \text{pH}_{CD} = 7,5$$

I.B.9)

La demi-équation du couple HClO/Cl_{2(g)} et la relation de Nernst associée s'écrivent

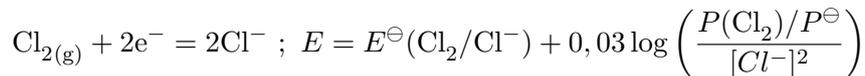


$$E = E^\ominus(\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{g})}) + 0,03 \log \left(\frac{[\text{HClO}]^2[\text{H}^+]^2}{P(\text{Cl}_2)/P^\ominus} \right) =$$

$$E^\ominus(\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{g})}) + 0,03 \log \left(\frac{[\text{HClO}]^2}{P(\text{Cl}_2)/P^\ominus} \right) - 0,06\text{pH}$$

En l'absence de convention explicite sur l'espèce gazeuse, on ne peut pas directement conclure.

Une démarche possible est de combiner l'équation précédente avec une autre relation de Nernst impliquant Cl₂ pour pouvoir éliminer $P(\text{Cl}_2)$ des calculs. C'est le cas du couple (Cl_{2(g)}/Cl⁻) pour lequel



soit au point d'intersection des deux frontières AB et CA, de coordonnées (2,5 | 1,4 V)

$$E^\ominus(\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{g})}) + 0,03 \log \left(\frac{[\text{HClO}]^2}{P(\text{Cl}_2)/P^\ominus} \right) - 0,06\text{pH} = E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + 0,03 \log \left(\frac{P(\text{Cl}_2)/P^\ominus}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

La somme de ces deux relations de Nernst permet d'éliminer $P(\text{Cl}_2)$

$$2E = E^\ominus(\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{g})}) + E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + 0,03 \log \left(\frac{[\text{HClO}]^2}{[\text{Cl}^-]^2} \right) - 0,06\text{pH}$$

Puis l'équirépartition aux frontières et la continuité des frontières permet d'écrire à l'intersection des frontières $[\text{HClO}] = [\text{Cl}^-]$, soit

$$2E = E^\ominus(\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{g})}) + E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - 0,06\text{pH}$$

et finalement, avec $E = 1,4 \text{ V}$, $\text{pH} = 2,5$ lus sur le diagramme et $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ donné par l'énoncé

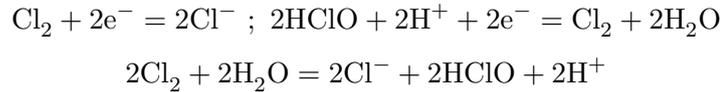
$$E^\ominus(\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{g})}) = 2E - E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + 0,06\text{pH} = 1,59 \text{ V}$$

Remarque : En considérant la convention $p(\text{Cl}_2) = p^\ominus = 1 \text{ bar}$ et l'équirépartition, la frontière CA est caractérisée par $[\text{HClO}] = c_{\text{tra}}/2 = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $p(\text{Cl}_2) = 1 \text{ bar}$, ce qui conduit à la même valeur en appliquant la relation de Nernst au couple HClO/Cl_2 .

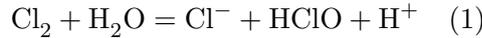
I.B.10)

À pH basique, le dichlore n'est pas stable et se dismute en ions Cl^- et ClO^- .

— On écrit la relation en milieu acide à partir des deux demi-réactions



soit en simplifiant l'équilibre (1)



avec échange d'un électron. Du point de vue thermodynamique

$$\Delta_r G^\ominus = -n\mathcal{F}(E_{\text{ox}}^\ominus - E_{\text{red}}^\ominus) = -\mathcal{F}(E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E(\text{HClO}/\text{Cl}_2))$$

soit, avec $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ et $E^\ominus(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,59 \text{ V}$

$$K_1 = e^{-\Delta_r G^\ominus/RT} ; \log K_1 = \frac{(1,36 - 1,59)}{0,06} = -3,83 ; pK_1 = 3,83$$

— En milieu basique, HClO est dissocié en ClO^- selon l'équilibre acido-basique (2)



et les ions H^+ sont minoritaires devant les ions HO^- , auxquels ils sont liés par l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau (3)



On obtient la réaction de dismutation en milieu basique en considérant la superposition (1) + (2) - 2 × (3)



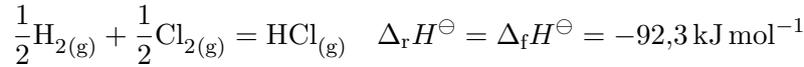
De constante d'équilibre K telle que

$$pK = pK_1 + pK_a - 2pK_e = -16,67 ; K = 10^{16,67} = 4,6 \times 10^{16}$$

On retrouve le résultat mis en évidence par le diagramme : en milieu basique, la dismutation du dichlore est favorisée.

I.B.11)

La réaction du dichlore avec le dihydrogène correspond à la réaction de formation de l'acide chlorhydrique gazeux



Si on considère cette réaction se déroulant de manière totale, isobare et adiabatique dans un système fermé, pour une composition initiale stœchiométrique de $n/2$ moles de dichlore et $n/2$ moles de dihydrogène à $T_0 = 298 \text{ K}$, l'état final est constitué de n moles de $\text{HCl}_{(\text{g})}$ à la température T_f .

La transformation peut être décomposée en deux étapes fictives :

- réaction isobare, isotherme et totale à T_0 , soit un avancement $\xi = n$ et une variation d'enthalpie

$$\Delta H_1 = \Delta_{\text{r}}H^{\ominus}\xi = n\Delta_{\text{r}}H^{\ominus}$$

- échauffement isobare du système dans sa composition finale de T_0 à T_f , soit, en considérant la capacité thermique isobare indépendante de la température, une variation d'enthalpie

$$\Delta H_2 = nC_p^{\ominus}(\text{HCl}_{(\text{g})})(T_f - T_0)$$

- la transformation est isobare et adiabatique, donc isenthalpe d'après le premier principe

$$0 = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = n\Delta_{\text{f}}H^{\ominus}(\text{HCl}_{(\text{g})}) + nC_p^{\ominus}(\text{HCl}_{(\text{g})})(T_f - T_0)$$

- par conséquent

$$T_f = T_0 - \frac{\Delta_{\text{r}}H^{\ominus}(\text{HCl}_{(\text{g})})}{C_p^{\ominus}(\text{HCl}_{(\text{g})})} = 3470 \text{ K}$$

La réaction conduit à une élévation théorique de température très importante. Si elle se produit brutalement dans l'électrolyseur, il peut y avoir une augmentation brutale de pression d'où un risque d'explosion.

Remarque : l'énoncé ne permet pas de prévoir le caractère spontané de cette réaction. On peut supposer que c'est le cas, car elle se produit sans variation de quantité de matière gazeuse, donc $\Delta_{\text{r}}S^{\ominus}$ est faible, et on alors peut écrire

$$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = \Delta_{\text{r}}H^{\ominus} - T\Delta_{\text{r}}S^{\ominus} \approx \Delta_{\text{r}}H^{\ominus} < 0$$

I.B.12)

a) Le diaphragme a pour rôle de séparer les compartiments anodique et cathodique, et d'empêcher le passage du compartiment cathodique où ils sont produits vers le compartiment anodique :

- des ions hydroxydes, ce qui évite l'augmentation du pH dans le compartiment anodique et la dismutation du dichlore produit à l'anode qui en résulterait ;
- du dihydrogène, ce qui évite le risque d'explosion qui résulterait de son mélange avec le dichlore.

b) Le diaphragme possède une résistance électrique interne, qui s'ajoute à la résistance de l'électrolyte. En effet, la circulation du courant électrique dans l'électrolyte est assurée par le mouvement des ions, auquel s'oppose partiellement ou totalement le diaphragme. Il est donc le siège de pertes par effet Joule, l'énergie dissipée étant fournie par le générateur, ce qui induit une surconsommation d'énergie.

c) D'après le schéma, le diaphragme permet le passage des cations sodium, ce qui permet d'assurer :

- la neutralité électrique des deux compartiments, en compensant l'apparition des anions hydroxyde à la cathode, d'où la formation de soude, et la disparition des anions chlorure à l'anode ;
- la circulation d'un courant ionique entre les électrodes, nécessaire à la poursuite de l'électrolyse.

Cependant il permet également le passage des ions chlorure dans le compartiment cathodique, donc la soude formée contient également du chlorure de sodium, et n'est donc pas pure.

II De la cuisson des œufs (partie physique)

II.A - chauffage de l'eau

II.A.1)

L'eau n'étant pas en contact avec les œufs, et la transformation étant adiabatique, on suppose que la puissance délivrée par la résistance ne sert qu'à chauffer le cuiseur, sans perte. Le premier principe de la thermodynamique appliqué au système fermé en évolution adiabatique formé du cuiseur et de l'eau s'écrit sur la durée Δt_1 :

$$(m_e + m_0)c(T_{\text{eb}} - T_0) = \mathcal{P}\Delta t_1$$

soit

$$\Delta t_1 = \frac{(m_e + m_0)c(T_{\text{eb}} - T_0)}{\mathcal{P}}$$

II.A.2)

D'après la relation précédente, pour $\mathcal{P} = 350 \text{ W}$, $\Delta t_1 = 150 \text{ s}$, $T_0 = 20 \text{ °C}$, $m_0 = 125 \text{ g}$

$$m_e = \frac{\Delta t_1 \mathcal{P}}{c(T_{\text{eb}} - T_0)} - m_0 = 32 \text{ g}$$

II.B - Détermination de la durée de cuisson Δt_2

II.B.1) mécanisme de cuisson des œufs

La raison de l'existence de la pique n'est malheureusement pas à chercher dans l'énoncé, qui omet de citer dans la description de l'œuf la présence d'une poche d'air : sous l'effet de la chaleur lors de la cuisson, elle tend à se dilater à volume constant, la coquille étant indéformable, ce qui entraîne une augmentation de pression qui peut conduire à la rupture de la coquille. La pique sert à percer la coquille au niveau de la poche à air, pour permettre à celle-ci de se vider au fur et à mesure de l'augmentation de température.

Pour une illustration :

<http://www.arte.tv/magazine/karambolage/fr/lobjet-le-eierpieker-karambolage>

et aussi (avec la présentation d'un autre dispositif)

<http://www.arte.tv/magazine/karambolage/fr/lobjet-le-toqueur-oeuf-061912-000>

En l'absence d'indication de la présence d'une poche d'air, l'énoncé pourrait laisser supposer qu'il s'agit d'un problème de vaporisation de l'eau contenue dans l'œuf, mais comme la cuisson à lieu à 100 °C , la pression de la vapeur formée est de 1 bar, et ne peut donc pas causer la rupture de la coquille.

II.B.2) Modélisation et établissement de l'équation de la chaleur

a) Bien que l'énoncé ne l'indique pas, on se place dans le cadre d'un modèle unidimensionnel où la température ne dépend que de la coordonnée radiale r en coordonnées sphériques, ce qui cohérent avec le modèle de l'œuf sphérique soumis à des contraintes extérieures à symétrie sphérique. Les isothermes sont alors les sphères concentriques de centre O .

On considère la couche sphérique de centre O de rayon r , d'épaisseur dr , de volume $dV = 4\pi r^2 dr$, de température uniforme $T(r, t)$. Sa capacité thermique vaut $dC = \mu dV c$, donc sa variation d'énergie interne (ou d'enthalpie, puisqu'il s'agit d'une phase condensée) pour une variation élémentaire de température a pour expression

$$d^2 E = dC dT = 4\pi r^2 \mu c dT dr$$

Dans le cadre de la conduction pure, sans terme de source, la couche est soumise aux seuls flux thermiques conductifs traversant les sphères de rayons r et $r + dr$ la limitant.

Le flux thermique traversant l'isotherme de rayon r dans le sens des r croissants a pour expression

$$\phi(r, t) = \iint_{r'=r} \vec{j}_{\text{th}}(r', t) \cdot d\vec{S} = j_{\text{th}, r}(r, t) S_{\text{sphère}} = 4\pi r^2 j_{\text{th}, r}(r, t)$$

où $j_{\text{th}, r}$ est la composante radiale du flux thermique.

Le bilan thermique s'écrit sur une durée élémentaire dt , pour la transformation (supposée isochore si on ne perce pas la coquille ou isobare si on la perce, mais cela ne fait pas de différence puisqu'il s'agit d'une phase condensée)

$$d^2 E = \delta^2 Q = (\phi(r, t) - \phi(r + dr, t)) dt = -\frac{\partial \phi}{\partial r} dr dt = -4\pi \frac{\partial(r^2 j_{\text{th}, r})}{\partial r} dr dt$$

soit après simplification des éléments différentiels

$$4\pi r^2 \mu c dT dr = -4\pi \frac{\partial(r^2 j_{\text{th}, r})}{\partial r} dr dt ; \mu c \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 j_{\text{th}, r})}{\partial r}$$

En exprimant la loi de Fourier en symétrie sphérique (l'expression n'est pas donnée, même si elle n'est pas au programme, mais comme l'établissement de l'équation de la chaleur unidimensionnelle l'est, on peut supposer que les étudiants doivent la connaître pour toute géométrie unidimensionnelle)

$$\vec{j}_{\text{th}} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T(r, t) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \vec{e}_r ; j_{\text{th}, r} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r}$$

et en la reportant dans le bilan thermique, on obtient pour λ uniforme l'équation de la chaleur en coordonnées sphériques avec symétrie sphérique

$$\mu c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$

b) On exprime alors $r = r_2 \rho$ et $t = \theta \tau$, où r_2 et θ sont des constantes

$$\frac{\mu c}{\theta} \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{r_2^2 \rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial T}{\partial \rho} \right) ; \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial T}{\partial \rho} \right) = \frac{\mu c r_2^2}{\lambda \theta} \frac{\partial T}{\partial \tau}$$

L'équation donnée dans l'énoncé est obtenue si la constante multiplicative $\frac{\mu c r_2^2}{\lambda \theta}$ vaut 1, soit

$$\theta = \frac{\mu c r_2^2}{\lambda}$$

L'expression précédente est l'expression usuelle du temps caractéristique de diffusion sur une distance r_2 , qui représente ici la taille caractéristique de l'œuf. En particulier τ est proportionnel à r_2^2 , ce qui traduit la perte d'efficacité des phénomènes diffusifs lorsque la taille du système augmente.

II.B.3) résolution de l'équation de la chaleur

a) En reportant la solution proposée dans l'équation de la chaleur, on obtient,

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial (fg)}{\partial \rho} \right) = \frac{\partial (fg)}{\partial \tau} ; \quad \frac{g}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{df}{d\rho} \right) = f \frac{dg}{d\tau}$$

puis en divisant par le produit fg supposé non nul

$$\frac{1}{\rho^2 f} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{df}{d\rho} \right) = \frac{1}{g} \frac{dg}{d\tau} = -A^2$$

Les deux termes sont égaux à une constante car le premier ne dépend que de la variable ρ tandis que le second ne dépend que de la variable τ (principe de séparation des variables). La justification de l'écriture de la constante sous la forme $-A^2$, est donnée plus bas.

On obtient alors les deux équations différentielles ordinaires

$$\frac{dg}{d\tau} + A^2 g = 0 ; \quad \frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{df}{d\rho} \right) + A^2 f = 0$$

L'équation en $g(\tau)$ du premier ordre à coefficients constants admet à une constante multiplicative arbitraire près la solution générale

$$g(\tau) = e^{-A^2 \tau}$$

La conduction pure est un phénomène stable, donc la solution ne peut diverger dans le temps, ce qui justifie le signe $-$ qui assure le caractère non divergent de l'évolution temporelle ($A^2 > 0$ puisque A est réel).

b) Le changement de variable $f = F/\rho$ conduit aux relations

$$\frac{df}{d\rho} = \frac{F'\rho - F}{\rho^2} ; \quad \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{df}{d\rho} \right) = \frac{d(F'\rho - F)}{d\rho} = \rho F''$$

en reportant cette expression dans l'équation différentielle vérifiée par f , on obtient

$$\frac{F''}{\rho} + A^2 \frac{F}{\rho} = 0 : \quad \frac{d^2 F}{d\rho^2} + A^2 F = 0$$

équation de l'oscillateur harmonique (A est réel), de solution générale

$$F(\rho) = \alpha \cos(A\rho) + \beta \sin(A\rho)$$

soit

$$f(\rho) = \alpha \frac{\cos(A\rho)}{\rho} + \beta \frac{\sin(A\rho)}{\rho}$$

Comme la solution ne peut pas physiquement diverger lorsque ρ tend vers 0, car alors la température divergerait, la constante α doit être nulle. La solution physiquement acceptable pour f s'écrit donc

$$f(\rho) = \beta \frac{\sin(A\rho)}{\rho}$$

avec une limite $\lim_{\rho \rightarrow 0} f(\rho) = \beta A$ définie en $\rho = 0$.

c) L'équation de la chaleur est linéaire, donc on peut considérer une combinaison linéaire de solutions $f(\rho)g(\tau)$ de la forme précédente (à l'exception de la constante T_{eb} qui est simplement introduite pour satisfaire les conditions aux limites étudiées plus loin). En indiquant les solutions correspondant aux différentes valeurs possibles de A_i , dénombrables car il y a quantification des modes propres à cause des conditions aux limites), on peut écrire

$$T(\rho, \tau) = T_{\text{eb}} + \sum_i \beta_i \frac{\sin(A_i \rho)}{\rho} \exp(-A_i^2 \tau)$$

La solution générale doit vérifier :

- des conditions aux limites en $\rho = 1$ ($r = r_2$) traduisant pour toute valeur de τ la continuité de la température et du flux thermique à la surface de l'œuf;
- une condition initiale en $\tau = 0$ traduisant le profil de température initial de l'œuf.

II.B.4) Détermination des constantes dans l'approximation de Fourier

a) Le flux entrant par convection dans l'œuf est donné par la loi de Newton

$$\phi = \iint_{\rho=1} \vec{j}_{\text{th}} \cdot dS(-\vec{e}_r) = h(T_{\text{eb}} - T(\rho = 1, \tau))4\pi r_2^2$$

où la loi de Newton donnée par l'énoncé tient compte de la continuité de la température à la surface de l'œuf.

Par continuité du flux, le flux entrant s'exprime également comme le flux conductif immédiatement sous la surface de l'œuf ($\rho = 1^-$), exprimé en utilisant la loi de Fourier $\vec{j}_{\text{th}} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \vec{e}_r$:

$$\phi = \iint_{\rho=1} \vec{j}_{\text{th}} \cdot dS(-\vec{e}_r) = 4\pi r_2^2 \lambda \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=r_2} = 4\pi r_2 \lambda \left. \frac{\partial T}{\partial \rho} \right|_{\rho=1}$$

la dernière relation découlant du changement de variable $r = r_2 \rho$.

L'égalité des deux expressions précédentes du flux, qui traduit sa continuité conduit à la relation

$$h(T_{\text{eb}} - T(\rho = 1, \tau))4\pi r_2^2 = 4\pi r_2 \lambda \left. \frac{\partial T}{\partial \rho} \right|_{\rho=1} : \left. \frac{\partial T}{\partial \rho} \right|_{\rho=1} = \frac{hr_2}{\lambda} (T_{\text{eb}} - T(\rho = 1, \tau))$$

On reporte l'expression donnée dans le cas de l'approximation de Fourier

$$\beta \left(\frac{A\rho \cos(A\rho) - \sin(A\rho)}{\rho^2} \right)_{\rho=1} \exp(-A^2 \tau) = \frac{hr_2}{\lambda} \left(\frac{-\beta \sin(A\rho)}{\rho} \right)_{\rho=1} \exp(-A^2 \tau)$$

soit après simplification par $\beta \exp(-A^2 \tau)$

$$A \cos(A) - \sin(A) = -\frac{hr_2}{\lambda} \sin(A) ; A = \left(1 - \frac{hr_2}{\lambda} \right) \tan(A)$$

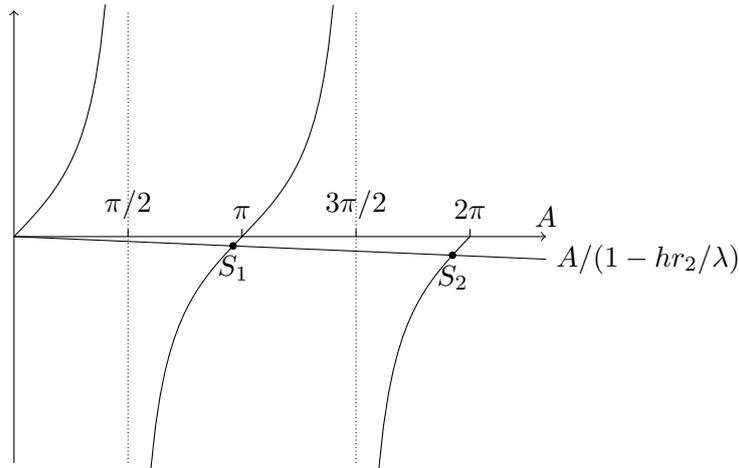
ce qui correspond à l'équation donnée par l'énoncé.

b) L'application numérique pour un œuf moyen ($r_2 = 2,5 \text{ cm}$, $\lambda = 0,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $h = 1200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$) donne

$$\frac{hr_2}{\lambda} = 50$$

soit l'équation $\tan A = -A/49$. Comme chaque branche de la fonction \tan varie entre $\pm\infty$, l'équation possède une solution par intervalle $]n\pi - \pi/2, n\pi + \pi/2[$, en plus de la solution exclue $A = 0$, qui conduit à un profil uniforme et constant. La première solution est située dans l'intervalle $]\pi/2, 3\pi/2[$, et vérifie approximativement $\tan A = -A/49 \ll 1$, soit de manière approchée $\tan A \approx 0$, qui admet dans cet intervalle la solution $A = \pi$.

Remarque : Pour éviter des calculs stériles, l'énoncé aurait pu suggérer une recherche graphique des solutions par la superposition des tracés de la fonction tangente et de la droite $A/(1 - hr_2/\lambda)$ qui montre que lorsque hr_2/λ augmente les solutions se rapprochent de $k\pi$ où k est un entier.



recherche graphique des solutions (S_1 et S_2)
de l'équation $\tan A = A/(1 - hr_2/\lambda)$

Les candidats possédant une calculette avec fonction solve pouvaient directement trouver $A = 3,079 \text{ rad}$, soit une erreur de $0,063 \text{ rad}$.

Sinon il faut effectuer un calcul approché en posant $A = \pi - \epsilon$, avec $\epsilon \ll 1$, soit $\tan A \approx -\epsilon$ et $A/ -49 \approx -\pi/49$, d'où la valeur approchée de l'erreur

$$\epsilon = \frac{\pi}{49} = 0,064 \text{ rad}$$

proche de la valeur précédente.

c) On prend la valeur approchée $A = \pi$, soit

$$T(\rho, \tau) = T_{\text{eb}} + \beta \frac{\sin(\pi\rho)}{\rho} \exp(-\pi^2\tau)$$

qui conduit à la valeur de la température à la surface de l'œuf ($\rho = 1$, donc $\sin(\pi\rho) = 0$)

$$T(\rho = 1, \tau) = T_{\text{eb}}$$

La température de surface de l'œuf est égale à la température de la vapeur d'eau hors couche limite, ce qui correspond au cas limite $h \rightarrow \infty$ (transfert convectif non nul pour $T(\rho = 1) = T_{\text{eb}}$)

d) au centre de l'œuf ($0 = r = r_2\rho$), en utilisant la relation $\lim_{x \rightarrow 0}(\sin x/x) = 1$ (non fournie par l'énoncé)

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} T(\rho, \tau) = T_{\text{eb}} + \beta\pi \exp(-\pi^2\tau) \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\sin(\pi\rho)}{\pi\rho} = T_{\text{eb}} + \pi\beta \exp(-\pi^2\tau)$$

soit à l'instant initial

$$\begin{aligned} T(0, 0) &= T_{\text{eb}} + \pi\beta = T_0 \\ \beta &= -\frac{T_{\text{eb}} - T_0}{\pi} \end{aligned}$$

D'où le profil approché de température

$$T(\rho, \tau) = T_{\text{eb}} - (T_{\text{eb}} - T_0) \frac{\sin(\pi\rho)}{\pi\rho} \exp(-\pi^2\tau)$$

II.B.5) Calcul de la durée de cuisson Δt_2 pour un œuf dur

a) On utilise l'expression précédente, pour déterminer la valeur de τ pour laquelle la température au centre ($\rho = 0$) atteint T_c

$$\begin{aligned} T_c &= T(0, \tau) = T_{\text{eb}} - (T_{\text{eb}} - T_0) \exp(-\pi^2\tau) \\ \tau &= \frac{1}{\pi^2} \ln \left(\frac{T_{\text{eb}} - T_0}{T_{\text{eb}} - T_c} \right) \end{aligned}$$

soit, comme $t = \theta\tau$

$$\Delta t_2 = \frac{\theta}{\pi^2} \ln \left(\frac{T_{\text{eb}} - T_0}{T_{\text{eb}} - T_c} \right) ; \theta = \frac{\mu c r_2^2}{\lambda}$$

b) Pour $r_2 = 2,5 \text{ cm}$, $\mu = 1000 \text{ kg m}^{-3}$, $c = 4180 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\lambda = 0,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T_{\text{eb}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_c = 80 \text{ }^\circ\text{C}$

$$\theta = 4,35 \times 10^3 \text{ s} ; \Delta t_2 = 612 \text{ s} \approx 10 \text{ min}$$

C'est l'ordre de grandeur du temps de cuisson d'un œuf dur.

Remarque : on peut vérifier qualitativement que la forme approchée du profil de température est utilisable à l'instant Δt_2 , du fait de l'amortissement temporel de plus en plus rapide des modes propres. À l'instant Δt_2 , $e^{-\pi^2\tau} \approx 0,25$, alors que pour le terme suivant du développement, $A_2 \approx 2\pi$ et $e^{-4\pi^2\tau} \approx 4 \times 10^{-3}$.

II.C - Détermination de la masse d'eau à placer dans le cuiseur

II.C.1) Détermination approchée de l'énergie de cuisson d'un œuf dur

L'énergie nécessaire à la cuisson d'un œuf dur correspond à l'élévation de température du profil initial $T(r, 0) = T_0$ au profil déterminé dans la partie précédente, avec $T_c < T(r, \Delta t_2) < T_{\text{eb}}$. La variation d'énergie associée a pour expression

$$\mathcal{E}_d = \iiint_{0 \leq r \leq r_2} \mu c (T(r, \Delta t_2) - T(r, 0)) dV$$

Pour en estimer des bornes inférieure et supérieure, on considère des profils de température uniformes :

a) **borne inférieure** $T(r, \Delta t_2) \geq T_c$, donc

$$\mathcal{E}_d \geq \frac{4\pi r_2^3}{3} \mu c (T_c - T_0) = 16,4 \text{ kJ}$$

b) **borne supérieure** de même $T(r, \Delta t_2) \leq T_{eb}$, donc

$$\mathcal{E}_d \leq \frac{4\pi r_2^3}{3} \mu c (T_{eb} - T_0) = 21,9 \text{ kJ}$$

c) La moyenne des deux valeurs précédentes vaut

$$\mathcal{E} = 19,2 \text{ kJ}$$

proche de la valeur donnée plus loin dans l'énoncé.

II.C.2)

Pour le système fermé associé au système ouvert considéré, pendant dt et en régime permanent

$$dH = D_m dt (h_s - h_e) = D_m dt \Delta h = D_m \ell_v dt$$

car la variation d'enthalpie massique Δh correspond à la vaporisation isobare de l'eau initialement à T_{eb} après la période de chauffe.

L'eau ne reçoit pas de travail dans le cuiseur. Les transferts thermiques *reçus* par l'eau sont :

- le transfert reçu de la résistance chauffante $\mathcal{P} dt$;
- les transferts thermiques associés aux pertes $-\mathcal{P}_f$, où $\mathcal{P}_f > 0$ est implicitement compté vers l'extérieur, comme le montre l'équation proposée par l'énoncé ;
- les transferts thermiques avec les œufs $-n \frac{d\mathcal{E}}{dt} dt$.

Le premier principe s'écrit alors

$$D_m \ell_v dt = \left(\mathcal{P} - \mathcal{P}_f - n \frac{d\mathcal{E}}{dt} \right) dt$$

soit la relation

$$D_m \ell_v = \left(\mathcal{P} - \mathcal{P}_f - n \frac{d\mathcal{E}}{dt} \right)$$

II.C.3)

En supposant les grandeurs \mathcal{P} et \mathcal{P}_f constante dans le temps la relation intégrée par rapport au temps entre $t = 0$ et Δt_2 s'écrit

$$\ell_v \int_0^{\Delta t_2} D_m dt = (\mathcal{P} - \mathcal{P}_f) \Delta t_2 - n (\mathcal{E}(\Delta t_2) - \mathcal{E}(0))$$

Or Δt_2 représente le temps de cuisson de l'œuf dans le mode de cuisson choisi, et $\int_0^{\Delta t_2} D_m dt$ représente la masse de vapeur ayant quitté le cuiseur pendant le temps de cuisson, donc la masse d'eau m_0 vaporisée durant la cuisson, ce qui permet d'écrire le bilan précédent sous la forme

$$m_0 \ell_v = (\mathcal{P} - \mathcal{P}_f) \Delta t_2 - n \mathcal{E}_X ; m_0 = \frac{(\mathcal{P} - \mathcal{P}_f) \Delta t_2 - n \mathcal{E}_X}{\ell_v}$$

Le paradoxe apparent soulevé dans l'introduction du problème est contenu dans ce bilan : plus il y a d'œufs, plus le transfert thermique entre la vapeur et les œufs donc la liquéfaction d'une partie de cette vapeur sont importants, ce qui se traduit par un débit de vapeur plus faible en sortie du cuiseur. Le temps de cuisson étant inchangé, la masse d'eau nécessaire est plus faible.

II.C.4)

La masse d'eau à introduire est nécessairement positive, d'où

$$\mathcal{P} = \frac{m_0 \ell_v + n \mathcal{E}_d}{\Delta t_2} + \mathcal{P}_f > \frac{n \mathcal{E}_d}{\Delta t_2} + \mathcal{P}_f = \mathcal{P}_{\min}$$

Pour $n = 7$, $\mathcal{E}_d = 19 \text{ kJ}$, $\Delta t_2 = 10 \text{ min}$ et $\mathcal{P}_f \approx 0$

$$\mathcal{P}_{\min} = 222 \text{ W}$$

qui est effectivement inférieur à la puissance du cuiseur.

II.C.5)

La relation $m_0(n)$ est la relation précédente

$$m_0 = \frac{(\mathcal{P} - \mathcal{P}_f) \Delta t_2}{\ell_v} - \frac{\mathcal{E}_X}{\ell_v} n$$

Il s'agit d'une relation affine, ce qui est confirmé par le graphique. Elle est caractérisée par :

- une pente $-\mathcal{E}_X/\ell_v$, qui dépend du type de cuisson par l'intermédiaire de \mathcal{E}_X . \mathcal{E}_X augmente quand on passe de la cuisson coque à la cuisson dur, ce qui correspond à une pente de plus en plus importante, caractéristique que l'on retrouve dans les graphiques.

Pour les œufs cuits dur, la pente vaut $-5,94 \text{ g}$, soit

$$\mathcal{E}'_d = 13,4 \text{ kJ}$$

valeur légèrement inférieure à celle donnée dans l'énoncé ($\mathcal{E}_d = 19 \text{ kJ}$) pour des œufs de rayon $r_2 = 2,5 \text{ cm}$. L'énergie nécessaire à la cuisson est proportionnelle à la masse, donc au volume de l'œuf, et dans le modèle sphérique au cube de son rayon. Par conséquent

$$\frac{\mathcal{E}'_d}{\mathcal{E}_d} = \left(\frac{r'_2}{r_2} \right)^3 ; r'_2 = \left(\frac{\mathcal{E}'_d}{\mathcal{E}_d} \right)^{1/3} r_2 = 2,2 \text{ cm}$$

- d'ordonnée à l'origine $\frac{(\mathcal{P} - \mathcal{P}_f) \Delta t_2}{\ell_v}$ fonction du mode de cuisson via Δt_2 . Ce temps, donc l'ordonnée à l'origine augmente lorsqu'on passe d'une cuisson coque à une cuisson dur, ce qui apparaît également sur le graphique. Pour les œufs cuits dur, on trouve 126 g . En négligeant les pertes ($\mathcal{P}_f \approx 0$, $\mathcal{P} = 350 \text{ W}$) on obtient pour les œufs cuits dur

$$\Delta t'_2 = 814 \text{ s} = 13,5 \text{ min}$$

Le temps est donc sensiblement plus élevé que la valeur théorique. Ceci n'est pas dû à la taille de l'œuf utilisé pour le calibrage, puisque celui-ci est plus petit que celui donné en référence dans l'énoncé, donc cuit plus rapidement. Une partie de l'eau reste sous forme liquide sur les parois du cuiseur et des œufs en fin de cuisson, donc la masse d'eau nécessaire est supérieure à celle calculée avec l'expression précédente, mais cela ne suffit certainement pas à expliquer l'écart.