

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 dissoutes, par exemple du chlorure de magnésium.

- 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 ; cela permet d'éviter que l'air ne soit saturé en vapeur d'eau (100% d'humidité) près de la surface du liquide ;
- le soleil est favorable car le rayonnement absorbé apporte de l'énergie à l'eau, ce qui provoque son échauffement et aussi au mélange gazeux au voisinage de la surface de l'eau, ce qui augmente la pression de vapeur saturante de l'eau, et permet de charger davantage l'air en vapeur d'eau.

I.A.2)

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

I.A.3)

On ne dit rien sur la température. Considérons que l'évaporation se déroule à température ambiante et non à 100 °C, donc la donnée de l'énoncé à 100 °C est inutile, et on utilise le K_s donné à 25 °C ; pour une solution de chlorure de sodium pure saturée

$$K_s = [\text{Na}^+][\text{Cl}^-] = c_{\text{sat}}^2 ; c_{\text{sat}} = c^0 \sqrt{K_s} = 6,00 \text{ mol L}^{-1} \text{ ce qui donne } 351 \text{ g L}^{-1}$$

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

$$\rho = \frac{V_{\text{initial}} - V_{\text{limite}}}{V_{\text{initial}}} = \boxed{1 - \frac{c_{\text{initial}}}{c_{\text{sat}}}} = 1 - \frac{0,465}{6} = 0,922 = \boxed{92,3\%}$$

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

$$\rho = \boxed{1 - 0,2 \frac{c_{\text{initial}}}{c_{\text{sat}}}} = 1 - 0,2 \frac{0,465}{6} = \boxed{0,9845 = 98,4\%}$$

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. De plus, le sel sec absorbe beaucoup l'humidité, donc inutile de tenter de retirer toute l'eau pendant le stockage.

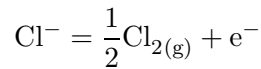
c) La présence de MgCl_2 favorise la précipitation de NaCl par effet d'ion commun Cl^- . Lorsque l'équilibre de précipitation de NaCl est établi, $[\text{Na}^+][\text{Cl}^-] = K_s$, et l'augmentation de $[\text{Cl}^-]$ associé à la présence de MgCl_2 conduit à une diminution de $[\text{Na}^+]$. Ainsi l'apparition du premier cristal de NaCl a lieu pour une concentration d'ions sodium plus faible, donc un volume de solution plus important :

le pourcentage de diminution volumique est plus faible.

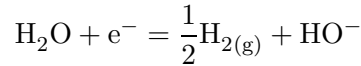
I.B - Production de dichlore et de soude

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

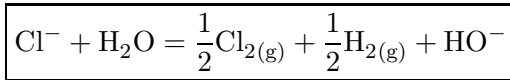


À la cathode il y a dégagement de H_2 gazeux résultant de la réduction de l'eau selon la demi-équation électronique (en milieu neutre ou basique)



(on écrit cela plutôt que $\text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2}\text{H}_{2(\text{g})}$ car on n'est pas en milieu acide, donc H^+ est peu présent, et on veut écrire ici ce qui se passe vraiment ; on n'est pas dans un contexte de tracé de diagramme potentiel-pH avec des conventions de valeurs de potentiels standards, donnés à $\text{pH}=0$).

L'équation-bilan est obtenue en éliminant les électrons :



I.B.2)

À la première demi-réaction est associée une enthalpie standard de réaction $+\mathcal{F}E^0(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-)$, et à la seconde, $-\mathcal{F}(E^0(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}))$, d'où

$$RT \ln(K^0) = \mathcal{F} \left(E^0(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) - E^0(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) \right)$$

$$\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln K^0 = 0,03 \log K^0 = 0 - 1,36 = -1,36 \text{ V} : \log K^0 = -22,7$$

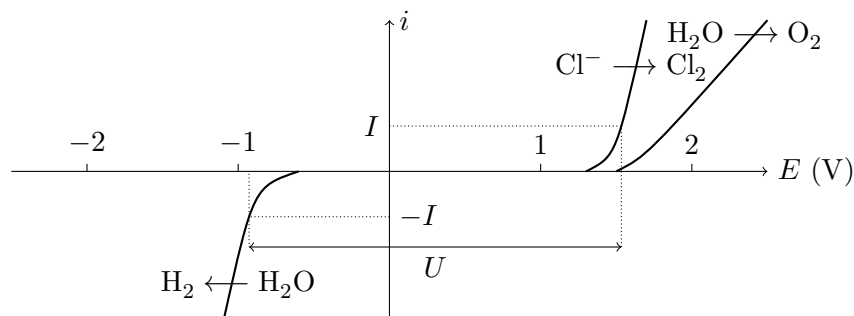
$$K^0 = 9,9 \times 10^{-24}$$

$K^0 \ll 1$: la réaction n'est généralement pas possible thermodynamiquement. L'électrolyse permet cette réaction en apportant l'énergie nécessaire : on a ici une réaction pas spontanée, mais forcée.

I.B.3)

- Courbe cathodique ($i < 0$) : réduction de l'eau selon la demi-réaction $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = \frac{1}{2}\text{H}_{2(\text{g})} + \text{HO}^-$
- 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 (il faudrait ajouter à ceci la chute de potentiel due à la résistance ohmique de l'électrolyte).



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. 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 au démarrage associée à l'oxydation de l'eau est importante, ce qui permet à la courbe anodique de l'eau d'être plus à droite que celle du dichlore.

L'utilisation du ruthénium, en diminuant la surtension au démarrage 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 de n moles de dichlore libère $2n$ moles d'électrons d'après la demi-réaction $\text{Cl}^- = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{e}^-$, ce qui correspond à une charge (en valeur absolue) $q = 2n\mathcal{F}$. Cette charge, circulant pendant la durée Δt de production des n moles de dichlore, est associée à un courant utile $i_{\text{utile}} = \frac{2n\mathcal{F}}{\Delta t}$. Le rendement faradique vaut $\eta = 0,75$, donc le courant effectif est $i = \frac{2n\mathcal{F}}{\eta\Delta t}$.
- L'électrolyse est conduite sous une tension $U = 3,5 \text{ V}$, soit une énergie nécessaire $W_{\text{él}} = Ui\Delta t = \frac{2n\mathcal{F}U}{\eta}$
- 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

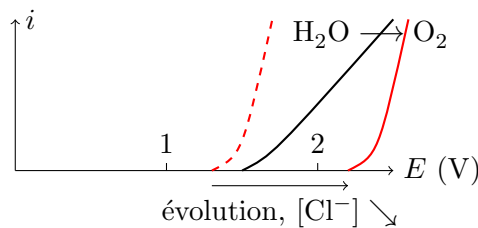
$$W_{\text{él}} = \frac{PV}{RT} \mathcal{F} U \frac{2}{\eta} = 3,64 \times 10^7 \text{ J} = 36,4 \text{ MJ}$$

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

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

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 la droite. 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, avec dégagement de O_2 comme indiqué dans l'énoncé.



I.B.7)

Degrés d'oxydation du chlore :

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 acide 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, puisqu'on veut obtenir Cl_2 .

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 $\text{pH} = 7,5$, 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 $\text{HClO}/\text{Cl}_{2(\text{g})}$ (frontière entre A et C) et la relation de Nernst associée s'écrivent

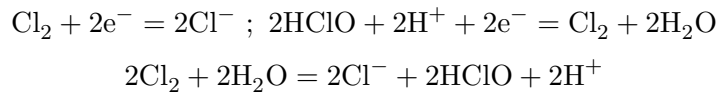
$$\begin{aligned} 2\text{HClO}_{(\text{aq})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- &= \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O} \\ E &= E^0(\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{g})}) + 0,03 \log \left(\frac{[\text{HClO}]^2[\text{H}^+]^2}{P(\text{Cl}_2)/P^0} \right) = \\ E^0(\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{g})})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

En considérant la convention classique $p(\text{Cl}_2) = p^0 = 1 \text{ bar}$ et $[\text{HClO}] = c_{\text{tra}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, la frontière C/A est caractérisée par $E = E^0(\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{g})}) - 0,06 - 0,06\text{pH}$. Par lecture graphique, on peut estimer que $E \simeq 1,57 \text{ V}$ à $\text{pH}=0$, d'où $E^0(\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{g})}) = 1,63 \text{ V}$.

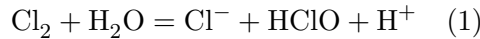
I.B.10)

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

$$\Delta_r G^0 = -\mathcal{F} (E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^0(\text{HClO}/\text{Cl}_2))$$

soit, avec $E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ et $E^0(\text{HClO}/\text{Cl}_2) = 1,59 \text{ V}$

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

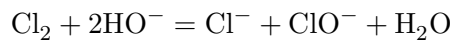
— En milieu basique, HClO est dissocié en ClO^- selon l'équilibre acido-basique (2)



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)



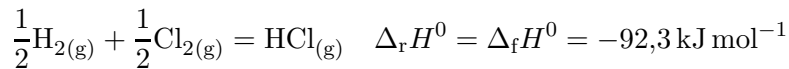
De constante d'équilibre K telle que

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

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

$$\Delta H_1 = \Delta_{\text{r}}H^0 \xi = n \Delta_{\text{r}}H^0$$

- 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

$$\Delta H_2 = n C_p^0(\text{HCl}_{(\text{g})})(T_f - T_0)$$

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

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

- par conséquent

$$T_f = T_0 - \frac{\Delta_{\text{r}}H^0(\text{HCl}_{(\text{g})})}{C_p^0(\text{HCl}_{(\text{g})})} = 3,47 \times 10^3 \text{ K}$$

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.

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 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'énoncé dit que la transformation est adiabatique pour exprimer que toute la puissance thermique dégagée par la résistance va dans le cuiseur et l'eau ; rien ne sort dans l'air environnant, ni dans les œufs,

car l'eau n'est pas en contact avec eux. Le premier principe de la thermodynamique appliqué au système cuiseur+eau (sans la résistance) en évolution isobare s'écrit sur la durée Δt_1 , en supposant que toute la puissance électrique consommée est transformée en transfert thermique par la résistance : $\Delta H = \mathcal{P}\Delta t_1$, d'où :

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

soit

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

Remarque : on aurait pu prendre le système cuiseur+eau (y compris la résistance) et considérer l'évolution de ce système adiabatique, mais avec un apport de travail électrique. Il aurait alors fallu négliger la capacité thermique de la résistance, car on ne connaît pas sa température finale, plus élevée que celle de l'eau.

II.A.2)

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

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

On se limite à 2 chiffres significatifs à cause de T_0 .

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 est :

- d'une part le dégazage du liquide (assimilé à de l'eau) présent dans l'œuf : quand on chauffe de l'eau, les gaz qui y étaient dissous en ressortent. Il est bien connu que les gaz sont plus solubles dans l'eau à basse température qu'à haute température. C'est la raison pour laquelle quand on veut fabriquer de l'eau gazeuse à partir d'eau plate, il vaut mieux commencer par refroidir l'eau ; cela permet d'y dissoudre plus de gaz ;
- l'eau se transforme en vapeur quand on atteint la température d'ébullition.

Pour ces deux raisons, il apparaît des gaz dans l'œuf, leur pression augmente car la coquille est indéformable. Cela peut conduire à la rupture de la coquille. La pique sert à la percer.

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

a) Bien que l'énoncé ne l'indique pas, on peut considérer que les conditions aux limites (température sur la paroi extérieure de l'œuf) sont indépendantes des angles θ et φ des coordonnées sphériques (avec origine au centre de l'œuf).

En conséquence, la température dans l'œuf sera, elle aussi, indépendante de ces deux angles.

Compte tenu de la loi de Fourier et des propriétés de l'opérateur gradient, le vecteur densité de flux thermique conductif, $\vec{j}_{\text{th}}$, est porté par $\vec{e}_r$, et sa norme ne dépend que de r et de t : $\vec{j}_{\text{th}} = j_{\text{th},r}\vec{e}_r$.

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 $\delta C = \mu dV c$, donc sa variation d'enthalpie pour une variation élémentaire de température a pour expression $4\pi r^2 \mu c dT dr$.

L'œuf étant percé, grâce à la pique, la couche considérée est en évolution monobare. Dans le cadre de la conduction pure (sans prendre en compte la convection), et comme il n'y a pas de terme de source en son sein, 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 ,

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

soit après simplification des éléments différentiels

$$\mu c \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 j_{th,r})}{\partial r}$$

En exprimant la loi de Fourier

$$\vec{j}_{th} = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T(r, t) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \vec{e}_r, \text{ d'où } j_{th,r} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r}$$

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

$$\frac{\mu c}{\theta} \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{r_2^2 \rho^2} \frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 r_2^2 \frac{1}{r_2} \frac{\partial T}{\partial \rho} \right), \text{ d'où } \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial T}{\partial \rho} \right) = \frac{\mu c r_2^2}{\lambda \theta} \frac{\partial T}{\partial \tau}$$

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 .

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

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

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial(fg)}{\partial \rho} \right) = \frac{\partial(fg)}{\partial \tau}, \text{ d'où } \frac{g}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{df}{d\rho} \right) = f \frac{dg}{d\tau}$$

puis en divisant par le produit fg supposé non nul

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

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 . La justification de l'écriture de la constante sous la forme $-A^2$, est donnée plus bas.

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

On obtient alors les deux équations différentielles ordinaires

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

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

$$g(\tau) = K_1 e^{-A^2 \tau}$$

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 à la relation

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

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

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

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, plus une solution particulière constante. En indiquant les solutions correspondant aux différentes valeurs possibles de A_i , on peut bien 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 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) La continuité du flux à travers la surface extérieure de l'œuf revient à la continuité du vecteur densité surfacique de flux :

$$h(T(\rho = 1, \tau) - T_{\text{eb}}) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r}(\rho = 1, \tau) = -\frac{\lambda}{r_2} \frac{\partial T}{\partial \rho}(\rho = 1, \tau)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \rho}(\rho = 1, \tau) = \frac{hr_2}{\lambda} (T_{\text{eb}} - T(\rho = 1, \tau))$$

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 $\beta \exp(-A^2 \tau)$

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

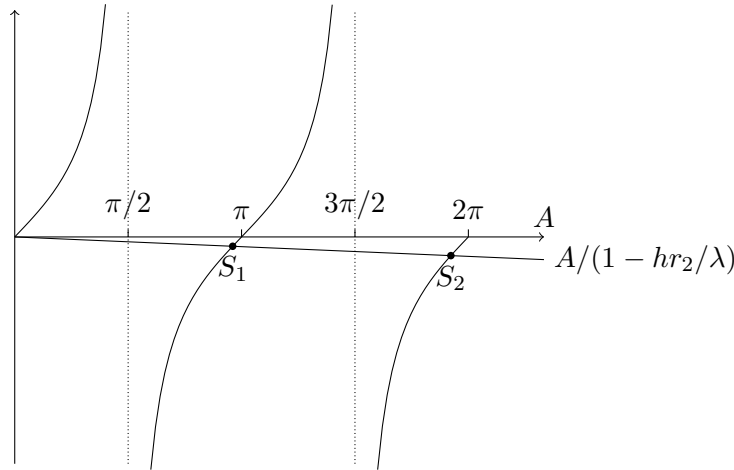
ce qui correspond à l'équation donnée par l'énoncé.

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 : On peut visualiser les choses avec une étude 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 calculatrice 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

$$T(0, 0) = T_{\text{eb}} + \pi\beta = T_0$$

$$\beta = -\frac{T_{\text{eb}} - T_0}{\pi} = -25 \text{ K}$$

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

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

soit, comme $t = \theta \tau$

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

b) Pour $r_2 = 2,5 \text{ cm}$, $\mu = 1000 \text{ kg m}^{-3}$, $c = 4180 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\lambda = 0,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T_{\text{eb}} = 100^\circ \text{C}$, $T_0 = 20^\circ \text{C}$ et $T_c = 80^\circ \text{C}$, (donc $\theta = 4,35 \times 10^3 \text{ s}$) :

$$\Delta t_2 = 612 \text{ s} \approx 10 \text{ min}$$

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

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

On a vu que le cuiseur chauffe les œufs par l'extérieur, que la température décroît quand on se rapproche du centre de l'œuf, qu'elle est proche de T_{eb} au niveau de la coquille.

Pour estimer la borne inférieure de l'énergie de cuisson d'un œuf dur, on peut calculer l'énergie thermique qu'il doit recevoir pour que sa température intérieure soit partout T_c . pour la borne supérieure, , on peut calculer l'énergie thermique qu'il doit recevoir pour que sa température intérieure soit partout T_{eb} .

a) **borne inférieure** On prend pour système l'œuf; on lui applique le premier principe pendant le temps qu'il lui faut pour atteindre T_c : $\Delta H = \mathcal{E}_{d\min}$, puisque l'évolution est isobare, d'où

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

b) **borne supérieure** $\mathcal{E}_{d\max} = \frac{4\pi r_2^3}{3} \mu c (T_{\text{eb}} - T_0) = 21,9 \text{ kJ}.$

c) La moyenne vaut $\mathcal{E} = 19,2 \text{ kJ}$, proche de la valeur donnée plus loin dans l'énoncé.

II.C.2)

Pour une masse $D_m dt$ qui s'écoule entre l'entrée et la sortie (cf 1er principe industriel), on a, en régime permanent :

$$D_m dt (h_s - h_e) = \delta Q \text{ c'est-à-dire } D_m dt \ell_v = \delta Q$$

car la variation d'enthalpie massique Δh correspond à la vaporisation isobare de l'eau initialement à T_{eb} après la période de chauffe, et il n'y a pas de travaux utiles 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.