

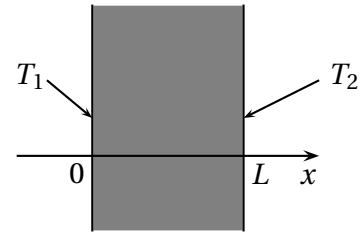
DM n° 3 — à rendre le 24/11

Diffusion thermique — chimie

Partie I — Étude d'une ailette de refroidissement

1 — Préliminaire

On considère une paroi d'épaisseur L , de section S , de conductivité thermique λ constante. **On impose la température T_1 en $x = 0$.** On note T_2 la température en $x = L$. Il n'y a aucun terme de production d'énergie thermique au sein du milieu.



1. Rappeler l'expression de la loi de Fourier.

2. En effectuant un bilan d'énergie sur un système que l'on précisera, établir l'équation aux dérivées partielles vérifiée par $T(x, t)$ en régime quelconque. On notera ρ la masse volumique du milieu et c sa chaleur massique.

3. Que devient cette équation en régime stationnaire ?

On se placera en régime stationnaire dans toute la suite du problème.

4. Déterminer la loi de température $T(x)$ dans le matériau.

5. Définir la résistance thermique R_{th} de la paroi par une relation entre T_1 , T_2 et le flux thermique $\Phi = j_{th}S$ le traversant.

En déduire l'expression de R_{th} en fonction de L , S et λ .

6. Sur sa face $x = L$, la paroi est au contact d'un fluide, présent dans l'espace $x > L$, dont la température loin du solide est $T_e < T_1$. On cherche à déterminer la température T_2 de la face du solide en contact avec le fluide.

Le transfert thermique conducto-convectif entre la paroi et le fluide est décrit par la loi de Newton donnant le flux thermique du solide vers le fluide :

$$\Phi = h(T_2 - T_e)S,$$

où T_2 est la température à la surface du fluide et h le coefficient de transfert conducto-convectif.

6.a) De quels facteurs physiques dépend h ? En quelle unité¹ s'exprime-t-il ?

6.b) Montrer que l'on peut associer une résistance thermique R_c au transfert conducto-convectif, dont on donnera l'expression.

6.c) Comment sont associées (en série ou en parallèle) les résistances thermique R_{th} et R_c ? On justifiera la réponse.

6.d) Montrer que l'on peut écrire

$$\frac{T_1 - T_2}{T_2 - T_e} = \text{Bi},$$

où Bi, appelé *nombre de Biot*, est un nombre sans dimension que l'on exprimera en fonction de h , L et λ .

6.e) Justifier que pour $\text{Bi} \ll 1$, on peut considérer la température comme uniforme dans le milieu solide.

Ce cas correspond-il à un solide bon conducteur thermique ou mauvais conducteur thermique ?

Dans la pratique, on admet que si $\text{Bi} < 0,1$, on peut considérer la température comme uniforme dans un solide au contact d'un fluide.

1. On admet une réponse à l'aide d'unités dérivés du S.I.

2 — Ailette de refroidissement

L'objectif est d'évacuer un maximum de chaleur d'un solide à refroidir.

7. Donner deux exemples pratiques où l'on est confronté à cet objectif.

On donne des ordres de grandeur du coefficient h , selon le fluide et le type de convection :

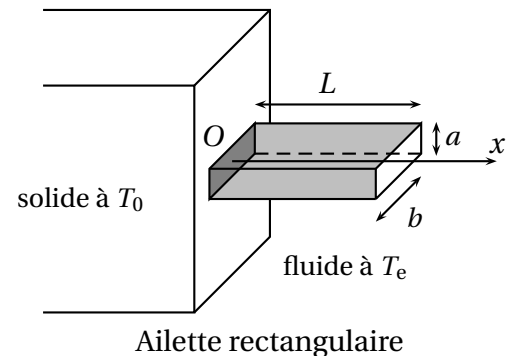
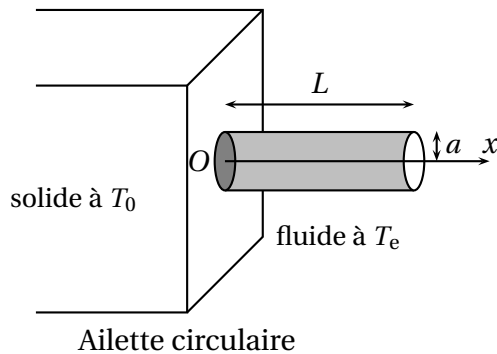
Type de transfert	Fluide	h (unité S.I.)
Convection naturelle	air	5 à 30
Convection naturelle	eau	100 à 1000
Convection forcée	air	10 à 300
Convection forcée	eau	300 à 12 000

8. Comment réalise-t-on une convection forcée en pratique ?

Comme on peut le voir d'après le tableau, le cas de la convection naturelle avec de l'air n'est pas favorable; c'est cependant le seul type d'échange énergétique envisageable dans de nombreuses applications pour des raisons de fiabilité et pour des raisons économiques.

Le principe de l'ailette de refroidissement consiste à augmenter artificiellement la surface d'échange entre le système à refroidir et le fluide.

On considère une ailette destinée à refroidir dans l'air ambiant à la température T_e une plaque plane à température T_0 . L'ailette a une longueur L , une section constante d'aire \mathcal{A} . Le périmètre de la section au contact avec le fluide, appelé *périmètre mouillé* de la section, est noté \mathcal{P} . On définit la dimension caractéristique de l'ailette par $\mathcal{D}_t = \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{P}}$.



On adopte l'*approximation de l'ailette* : la température dans l'ailette ne dépend que de la variable x . On se place en régime permanent.

La plaque impose la température $T(x=0) = T_0$.

9. Quelle est la dimension de \mathcal{D}_t ?

10. En utilisant les résultats de la partie 1, quelle condition sur h , \mathcal{D}_t et λ doit-on avoir pour que l'approximation de l'ailette soit valable ?

11. Dans le cas de l'ailette circulaire de rayon a , exprimer l'aire \mathcal{A} , le périmètre mouillé \mathcal{P} et la dimension caractéristique \mathcal{D}_t en fonction de a .

12. Dans le cas de l'ailette rectangulaire, exprimer l'aire \mathcal{A} , le périmètre mouillé \mathcal{P} et la dimension caractéristique \mathcal{D}_t en fonction de a et b .

Exprimer \mathcal{D}_t en fonction de la largeur b et du paramètre sans dimension $x = \frac{a}{b}$. Représenter \mathcal{D}_t en fonction de x , pour x variant entre 0 (cas limite de l'ailette infiniment mince) et 1 (ailette carrée).

13. En effectuant un bilan d'énergie soigné sur une tranche d'ailette comprise entre x et $x + dx$, montrer qu'en régime permanent la température vérifie une équation différentielle de la forme

$$\frac{d^2 T}{dx^2} - m^2 [T(x) - T_e] = 0, \quad (1)$$

où m est une constante, appelée *module de l'ailette*, que l'on exprimera en fonction de h , λ et \mathcal{D}_t . Quelle est la dimension de m ?

3 — Cas de l'ailette infinie

On considère le cas d'une ailette de longueur infinie : $x \in [0; +\infty[$.

14. Compte tenu des conditions aux limites, résoudre complètement l'équation (1) et exprimer la température $T(x)$ dans l'ailette en fonction de T_e , T_0 , m et x .

15. Exprimer le flux thermique Φ_a traversant la section de l'ailette en $x = 0$, en fonction de λ , m , \mathcal{A} , T_0 et T_e .

16. Justifier que, en régime permanent, Φ_a représente le flux thermique total évacué de l'ailette vers le fluide.

17. On définit l'efficacité η_∞ de l'ailette infinie par le rapport entre le flux Φ_a sortant de la plaque vers l'ailette et le flux Φ_0 sortant de la même surface \mathcal{A} de la plaque, en l'absence d'ailette (la plaque est directement en contact avec le fluide, et les échanges thermiques sont décrits par la loi de Newton) :

$$\eta_\infty = \frac{\Phi_a}{\Phi_0}.$$

Exprimer η_∞ , dans un premier temps en fonction de λ , m et h , puis en fonction de λ , h et $\mathcal{D}_t = \frac{\mathcal{A}}{\mathcal{P}}$.

18. Dans le cas d'une ailette rectangulaire, est-il plus efficace d'utiliser une ailette fine ou une ailette épaisse? Justifier la réponse.

4 — Cas de l'ailette finie avec extrémité isolée

1 Efficacité de l'ailette

Dans le cas d'une ailette finie, mais suffisamment longue, on peut adopter le modèle d'une extrémité isolée : le flux thermique à l'extrémité de l'ailette est nulle.

19. Quelle condition sur $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=L}$ entraîne la condition à l'extrémité adoptée?

20. En résolvant l'équation (1), compte tenu des conditions aux limites, montrer que la température dans l'ailette est donnée par

$$T(x) = T_e + (T_0 - T_e) \frac{\cosh[m(L-x)]}{\cosh(mL)},$$

où l'on rappelle que $\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$.

21. Exprimer le flux Φ_f à travers la section \mathcal{A} de la base de l'ailette, en $x = 0$, en fonction de λ , m , \mathcal{A} , L , T_0 et T_e .

22. L'efficacité η de l'ailette étant définie, comme à la question 1.4, par $\eta = \frac{\Phi_f}{\Phi_0}$, montrer que

$$\eta = \frac{\lambda m}{h} \tanh(mL).$$

On rappelle que $\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$; $\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$ et $\tanh x = \frac{\sinh x}{\cosh x} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$.

20.a) Donner une relation simple entre l'efficacité η de l'ailette de longueur L et l'efficacité η_∞ de l'ailette infinie de même section.

20.b) Représenter $\frac{\eta}{\eta_\infty}$ en fonction de la longueur L de l'ailette.

Est-ce intéressant de prendre une ailette la plus longue possible?

2 Application numérique

On considère une ailette rectangulaire en aluminium, de conductivité thermique $\lambda = 204 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, et de dimensions $a = 2 \text{ mm}$, $b = 80 \text{ mm}$ et $L = 25 \text{ mm}$. La convection se fait de manière naturelle, avec $h = 20 \text{ SI}$. La température ambiante est $T_e = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ et la température de la pièce à refroidir $T_0 = 320 \text{ }^\circ\text{C}$.

21. Calculer numériquement \mathcal{D}_t .

Le nombre de Biot associé à ce système est $\text{Bi} = \frac{h\mathcal{D}_t}{\lambda}$. Donner sa valeur numérique.

L'hypothèse d'une température uniforme dans la section de l'ailette est-elle justifiée?

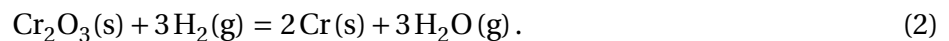
22. On adopte une modélisation par une ailette de longueur infini. Calculer l'efficacité η_∞ correspondante.

23. On adopte une modélisation par une ailette de longueur finie, d'extrémité isolée. Calculer la température $T(L)$ à l'extrémité, et l'efficacité η correspondante.

24. Discuter des résultats obtenus.

Partie II — Réduction de l'oxyde de chrome par le dihydrogène

Le premier réducteur utilisé pour réduire l'oxyde de chrome (III) Cr_2O_3 en chrome métallique solide fut le dihydrogène qui est alors oxydé en vapeur d'eau selon la réaction



1. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de cette réaction à 1300 K.

2. Proposer une optimisation des conditions de formation du chrome solide.

3. Donner la relation qui permet de calculer l'enthalpie libre standard.

L'enthalpie libre standard de cette réaction à 1300 K est de $225 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La réaction est-elle favorable thermodynamiquement?

Donner la relation qui permet d'avoir accès à la valeur de la constante d'équilibre à cette température.

Dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$, initialement vide, on introduit $0,1 \text{ mol}$ de dihydrogène gazeux et $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de Cr_2O_3 solide. Le récipient est porté à 1300 K. La constante de la réaction est alors $K^\circ = 10^{-9}$.

4. La valeur proposée de la constante est-elle en accord avec vos résultats précédents?

5. Donner l'expression du quotient réactionnel en fonction des pressions partielles.

6. Établir le tableau d'avancement de la réaction.

7. Calculer, à l'équilibre, l'avancement de la réaction et le nombre de moles de chrome formé.

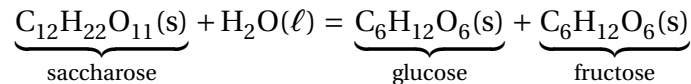
Données à 1300 K :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	S_m° (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-240	190
$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1140	80
$\text{Cr}(\text{s})$	0	25

Partie III — Mesure de la proportion de saccharose dans le sirop d'érable

Document : la composition du sirop d'érable

Le principale sucre qui compose le sirop d'érable est le saccharose dans l'eau avec ou sans l'intervention d'enzyme, l'inversion du saccharose donne lieu à la formation d'un mélange de glucose et de fructose, le sucre inverti :



Le sucre inverti étant plus soluble que le saccharose, la teneur en inverti d'un sirop influence ses propriétés de cristallisation. Plus un sirop est inverti, moins il aura tendance à cristalliser. Ainsi pour préparer des produits dérivés tels que la tire d'érable ou le caramel d'érable qui doivent demeurer exempts de cristallisation, on utilise un sirop inverti. Par contre, pour fabriquer des produits à cristallisation fine, comme le beurre d'érable ou le sucre mou, on utilise des sirops non invertis. Source : *Techniques pour le dosage du sucre inverti dans le sirop d'érable*, J. Dumont (1998)

- Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction d'inversion du saccharose à 298 K.
- En déduire la valeur de sa constante d'équilibre K° à 298 K. Qu'en conclure?

On prépare une solution de saccharose de concentration $[\text{S}]_0 = 0,400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À $T_1 = 293 \text{ K}$, on suit l'évolution temporelle de la concentration en saccharose $[\text{S}](t)$.

t (h)	0	100	250	500	750	1000
$[\text{S}]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,400	0,346	0,280	0,196	0,140	0,100

- Montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport au saccharose et déterminer la valeur de sa constante de vitesse k_1 dans les conditions de l'expérience.
- À $T_2 = 313 \text{ K}$, on mesure une constante de vitesse $k_2 = 2,4 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$. Exprimer littéralement puis numériquement l'énergie d'activation E_a de cette réaction.

Pour déterminer la proportion de saccharose dans le sirop d'érable, il est possible d'estimer la masse molaire moyenne des sucres présents, définie comme le rapport de la masse totale de sucre sur la quantité de matière totale de sucre, en mesurant l'abaissement cryoscopique d'une solution diluée de sirop d'érable. On considère une solution aqueuse formée d'une masse m_{eau} d'eau liquide de masse molaire M_{eau} et d'une masse $m_{\text{sucré}}$ de sirop d'érable supposée constituée exclusivement d'un mélange de sucres de masse molaire moyenne $M_{\text{sucré}}$. On suppose que :

- la quantité de matière des sucres est négligeable devant celle de l'eau en phase liquide ;
- la phase liquide est idéale ;
- la phase solide est constituée d'eau pure.

On note respectivement $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T)$ et $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T)$ les potentiels chimiques de l'eau pure en phase liquide et en phase solide, à une température T donnée. À pression fixée, on donne l'expression du potentiel chimique d'un constituant i en phase condensée en fonction de son activité a_i :

$$\mu_i(T, \text{composition}) = \mu_i^*(T) + RT \ln a_i.$$

- Écrire, en la justifiant brièvement, une relation entre $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T_{\text{fus}})$ et $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T_{\text{fus}})$.

En présence de sucre, la température de fusion du liquide est modifiée et devient T'_{fus} .

- Exprimer la fraction molaire x_{eau} de l'eau dans la phase liquide, en fonction de m_{eau} , $m_{\text{sucré}}$, M_{eau} et $M_{\text{sucré}}$. Écrire ensuite une relation entre $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}})$, $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}})$, R , T'_{fus} et x_{eau} .

La relation de Gibbs-Duhem donne la variation élémentaire du potentiel chimique de l'eau pure sous l'effet d'une variation de température dT , à pression fixée :

$$d\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}} = -S_{\text{eau}}^{*,\text{liq}} dT \quad \text{et} \quad d\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}} = -S_{\text{eau}}^{*,\text{sol}} dT,$$

où $S_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}$ et $S_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}$ désignent respectivement les entropies molaires de l'eau pure en phase liquide et en phase solide, supposées indépendantes de la température.

7. Dédurre de ces relations différentielles des questions précédentes l'équation

$$(T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}})\Delta_{\text{fus}}H = RT_{\text{fus}}T'_{\text{fus}} \ln x_{\text{eau}}$$

où $\Delta_{\text{fus}}H$ désigne l'enthalpie molaire de fusion de l'eau pure.

8. On note $x_{\text{sucré}} = 1 - x_{\text{eau}}$ la fraction molaire des sucres dans la phase liquide. En supposant la température T'_{fus} peu éloignée de T_{fus} , ainsi que $x_{\text{sucré}} \ll 1$, démontrer que

$$T_{\text{fus}} - T'_{\text{fus}} = Kx_{\text{sucré}}$$

où K est la constante cryoscopique, à exprimer en fonction de R , T_{fus} et de $\Delta_{\text{fus}}H$.

On prépare une solution à 15 % en masse de sirop d'érable. La température de solidification de l'eau s'abaisse de 1,5 °C.

9. En déduire la valeur numérique de $x_{\text{sucré}}$, puis celle de $M_{\text{sucré}}$.

10. Le sirop d'érable est composé d'un mélange de saccharose, glucose et fructose obtenu à partir de saccharose pur. Calculer la proportion molaire en saccharose du sirop d'érable, puis la proportion massique.

Données

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Changement d'état solide-liquide de l'eau pure à $P = 1 \text{ bar} = P^\circ$:

— température $T_{\text{fus}} = 273,15 \text{ K}$;

— enthalpie de fusion molaire : $\Delta_{\text{fus}}H = 6,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masses molaires :

	eau	saccharose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)	glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)	fructose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)
$M \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	18	342	180	180

Données thermodynamiques à 298 K :

	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ (glucose)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ (fructose)
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	-286	-2226	-1273	-1266
$S_m^\circ \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	70	360	212	223