

## Partie I — Étude d'une ailette de refroidissement

### 1 — Préliminaire

1. La loi de Fourier s'écrit

$$\vec{j}_Q = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T.$$

2. Considérons une tranche comprise entre les abscisses  $x$  et  $x + dx$ . Pendant  $dt$ , son énergie interne  $\delta U$  varie de

$$\begin{aligned} d(\delta U) &= \rho c S dx [T(x, t + dt) - T(x, t)] \\ &= \rho S dx \frac{\partial T}{\partial t} dt. \end{aligned}$$

Le transfert thermique reçu s'écrit

$$\begin{aligned} \delta^2 Q_{\text{reçu}} &= [j_Q(x, t) - j_Q(x + dx, t)] S dt \\ &= -\frac{\partial j_Q}{\partial x} S dx dt = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} S dx dt. \end{aligned}$$

En l'absence de terme de production d'énergie, le bilan s'écrit  $d(\delta U) = \delta^2 Q_{\text{reçu}}$ , d'où après simplification

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}.$$

3. En régime stationnaire, l'équation de la chaleur se ramène à

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = 0.$$

4. L'intégration de l'équation précédente conduit à  $T(x) = A + Bx$ . Compte tenu des conditions aux limites  $T(0) = T_1$  et  $T(L) = T_2$ , on en déduit

$$T(x) = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{L} x.$$

5. La résistance thermique  $R_{\text{th}}$  de la paroi est définie par la relation

$$T_1 - T_2 = R_{\text{th}} \Phi.$$

Le flux thermique est donné par

$$\Phi = j_Q S = -\lambda \frac{dT}{dx} S = \frac{\lambda S}{L} (T_1 - T_2).$$

On en déduit

$$R_{\text{th}} = \frac{L}{\lambda S}.$$

6.a) Le coefficient  $h$  dépend principalement de la nature du fluide, et de l'écoulement du fluide (vitesse).

Le flux  $\Phi$  a la dimension d'une puissance, soit  $[\Phi] = \text{ML}^2\text{T}^{-3}$ , on en déduit  $[h] = \text{MT}^{-3}\Theta^{-1}$ .

Le coefficient  $h$  s'exprime donc dans le système international en  $\text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ .

En termes d'unités dérivées,  $h$  s'exprime en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ .

6.b) La loi de Newton peut s'écrire  $T_2 - T_e = R_c \Phi$ , avec

$$R_c = \frac{1}{hS}.$$

6.c) Les résistances thermique  $R_{\text{th}}$  et  $R_c$  sont **associées en série** : les deux milieux sont traversés par le même flux thermique.

6.d) Écrivons la continuité du flux thermique à l'interface paroi-fluide :

$$\frac{\lambda S}{L} (T_1 - T_2) = h(T_2 - T_e) S$$

d'où  $\frac{T_1 - T_2}{T_2 - T_e} = \frac{hL}{\lambda}$ . On a donc

$$\frac{T_1 - T_2}{T_2 - T_e} = \text{Bi} \quad \text{avec} \quad \text{Bi} = \frac{hL}{\lambda}.$$

6.e) Si  $\text{Bi} \ll 1$ , on a  $T_1 - T_2 \ll T_2 - T_e$  : la chute de température dans la paroi est très faible devant la discontinuité de température entre la paroi et le fluide. **On peut donc considérer la température comme uniforme dans le solide.**

Plus  $\lambda$  est élevé, plus le nombre de Biot est faible ; le cas  $\text{Bi} \ll 1$  correspond donc à un matériau **bon conducteur thermique**.

*Remarque :* le nombre de Biot peut s'écrire

$$\text{Bi} = \frac{L}{\lambda S} = \frac{R_{\text{th}}}{R_c}.$$

Il s'exprime comme le rapport de la résistance thermique interne au matériau sur la résistance thermique externe (pour le flux thermique vers

l'extérieur). Un nombre de Biot faible est caractéristique d'un milieu offrant une faible résistance thermique interne : la chute de température peut alors être considérée comme nulle entre deux points d'une même section du matériau.

## 2 — Ailette de refroidissement

7. Exemples de refroidissement : processeur dans un ordinateur, moteur dans une voiture.

8. On réalise une convection forcée à l'aide d'un ventilateur quand le fluide est l'air, d'un circuit d'eau dont la circulation est assurée par une pompe lorsque le fluide est l'eau.

9. Comme  $[A] = L^2$  et  $[P] = L$ , on a  $[\mathcal{D}_t] = L$  : la dimension caractéristique d'une ailette est homogène à une longueur.

10. L'approximation de l'ailette est valable si  $Bi < 0,1$ , c'est-à-dire si  $h\mathcal{D}_t < 0,1\lambda$ .

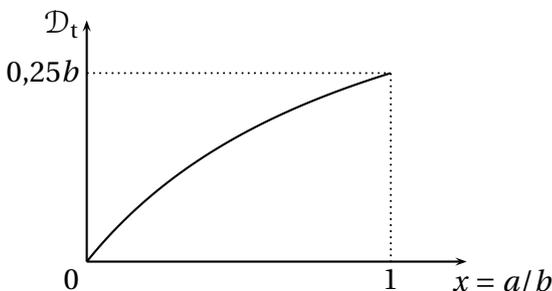
► La dimension à prendre en compte serait de l'ordre du rayon  $a$  dans le cas de l'ailette circulaire, et de  $b$  dans le cas de l'ailette rectangulaire. La dimension caractéristique  $\mathcal{D}_t$  est un ordre de grandeur de ces dimensions.

11. Dans le cas d'un ailette circulaire, ses caractéristiques sont  $A = \pi a^2$  et  $P = 2\pi a$ , d'où  $\mathcal{D}_t = a/2$ .

12. Pour l'ailette rectangulaire, on a  $A = ab$  et  $P = 2(a + b)$ , d'où  $\mathcal{D}_t = \frac{ab}{2(a + b)}$ .

En posant  $x = a/b$ , on peut écrire

$$\mathcal{D}_t = \frac{bx}{2(1 + x)}$$



13. Considérons une tranche de l'ailette comprise entre les abscisses  $x$  et  $x + dx$ . Pendant  $dt$ , il entre l'énergie  $j(x)A dt$  à travers la face en  $x$ , il sort l'énergie  $j(x + dx)A dt$  à travers la face en  $x + dx$  et il sort l'énergie  $h[T(x) - T_e]P dt$  à travers la face latérale de surface  $P dx$ .

L'énergie de cette tranche étant constante en régime permanent, le bilan s'écrit donc

$$j(x)A dt - j(x + dx)A dt - h[T(x) - T_e]P dx, dt = 0,$$

d'où

$$-\frac{dj}{dx}A dx dt - h[T(x) - T_e]P dx, dt = 0.$$

En tenant compte de la loi de Fourier, on obtient

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} A - h[T(x) - T_e]P = 0,$$

soit

$$\frac{d^2 T}{dx^2} - \frac{hP}{\lambda A} [T(x) - T_e] = 0.$$

La température dans l'ailette vérifie donc

$$\frac{d^2 T}{dx^2} - m^2 [T(x) - T_e] = 0 \text{ avec } m = \sqrt{\frac{h}{\lambda \mathcal{D}_t}} \quad (1)$$

La dimension de  $m$  se déduit directement de l'équation différentielle (1) :  $[m] = L^{-1}$ . Le module de l'ailette a la dimension de l'inverse d'une longueur.

## 3 — Cas de l'ailette infinie

14. La solution générale de l'équation (1) est de la forme

$$T(x) = T_e + \alpha e^{mx} + \beta e^{-mx},$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux constantes.

La température devant rester finie à la limite  $x \rightarrow +\infty$ , on a nécessairement  $\alpha = 0$ . La condition à la limite s'écrit alors  $T(0) = T_0 = T_e + \beta$ , d'où  $\beta = T_0 - T_e$ , et

$$T(x) = T_e + (T_0 - T_e) e^{-mx}.$$

15. En  $x = 0$ , on a

$$j_Q(0) = -\lambda \left( \frac{dT}{dx} \right)_{x=0} = \lambda m (T_0 - T_e).$$

Le flux thermique  $\Phi_a = j_Q(0)A$  s'écrit alors

$$\Phi_a = \lambda mA (T_0 - T_e).$$

16. Soit  $\Phi_t$  le flux total sortant de la surface de l'ailette en contact avec le fluide ; l'ailette reçoit le flux  $\Phi_a$  à travers sa section en contact avec la paroi. L'énergie interne de l'ailette étant constante en régime permanent, le bilan d'énergie pour la totalité de l'ailette s'écrit  $0 = (-\Phi_t + \Phi_a) dt = 0$ , d'où  $\Phi_t = \Phi_a$  : le flux  $\Phi_a$  reçu par l'ailette à sa base représente le flux thermique total évacué de l'ailette vers le fluide.

17. En l'absence d'ailette, le flux évacué par la surface  $\mathcal{A}$  vaut

$$\Phi_0 = h(T_0 - T_e)\mathcal{A}.$$

Le gain de l'ailette vaut donc  $\eta_\infty = \frac{\lambda m \mathcal{A} (T_0 - T_e)}{h(T_0 - T_e)\mathcal{A}}$ , soit

$$\eta_\infty = \frac{\lambda m}{h}.$$

Comme  $m = \sqrt{\frac{h}{\lambda \mathcal{D}_t}}$ , on peut écrire

$$\eta_\infty = \sqrt{\frac{\lambda}{h \mathcal{D}_t}}.$$

18. Nous avons vu à la question 9.d. que la dimension caractéristique  $\mathcal{D}_t$  est d'autant plus petite que l'ailette est fine. Comme l'efficacité  $\eta_\infty$  est une fonction décroissante de  $\mathcal{D}_t$  : **une ailette fine a une meilleure efficacité qu'une ailette épaisse.**

## 4 — Cas de l'ailette finie avec extrémité isolée

### 1 Efficacité de l'ailette

19. Comme  $\Phi(x = L) = j_Q(x = L)\mathcal{A} = 0$ , la loi de Fourier permet d'écrire

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=L} = 0. \tag{2}$$

20. La solution générale de l'équation (1) est de la forme

$$T(x) = T_e + \alpha e^{mx} + \beta e^{-mx}.$$

La condition en  $x = 0$  s'écrit

$$T_0 = T_e + \alpha + \beta.$$

On a

$$\frac{dT}{dx} = \alpha m e^{mx} - \beta m e^{-mx}.$$

La condition (2) s'écrit donc

$$0 = \alpha e^{mL} - \beta e^{-mL}.$$

Il faut donc résoudre le système

$$\begin{cases} \alpha e^{mL} - \beta e^{-mL} = 0 \\ \alpha + \beta = T_0 - T_e. \end{cases}$$

En multipliant la seconde équation par  $e^{-mL}$ , on a  $\alpha e^{-mL} + \beta e^{-mL} = (T_0 - T_e)e^{-mL}$ . Additionnons à la première équation :

$$\alpha (e^{mL} + e^{-mL}) = (T_0 - T_e)e^{-mL},$$

d'où

$$\alpha = \frac{(T_0 - T_e)e^{-mL}}{e^{mL} + e^{-mL}}.$$

Comme  $\beta = \alpha e^{2mL}$ , on a

$$\beta = \frac{(T_0 - T_e)e^{mL}}{e^{mL} + e^{-mL}}.$$

On a donc

$$\begin{aligned} T(x) &= T_e + \frac{(T_0 - T_e)e^{-mL}e^{mx} + (T_0 - T_e)e^{mL}e^{-mx}}{e^{mL} + e^{-mL}} \\ &= T_e + (T_0 - T_e) \frac{e^{m(L-x)} + e^{-m(L-x)}}{e^{mL} + e^{-mL}} \end{aligned}$$

soit

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

21. On a

$$\frac{dT}{dx} = (T_0 - T_e)(-m) \frac{\sinh[m(L-x)]}{\cosh(mL)},$$

soit à la base de l'ailette

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0} = -m(T_0 - T_e) \frac{\sinh(mL)}{\cosh(mL)}.$$

Le flux est donnée par  $\Phi_f = j_{th}(x = 0)\mathcal{A}$ , avec

$$j_{th}(x = 0) = -\lambda \left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0}, \text{ d'où}$$

$$\Phi_f = \lambda m \mathcal{A} (T_0 - T_e) \tanh(mL).$$

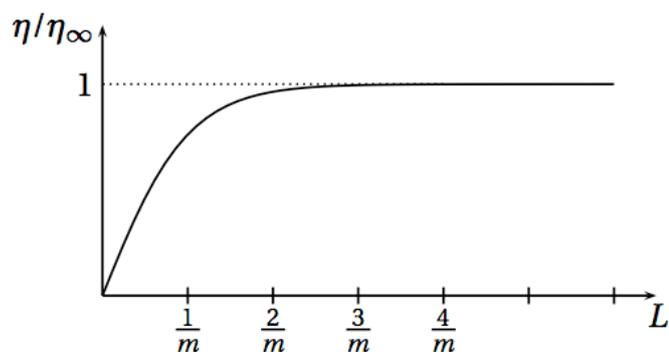
22. Comme  $\Phi_0 = h(T_0 - T_e)\mathcal{A}$ , on en déduit l'expression de l'efficacité de l'ailette :

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

20.a) L'efficacité de l'ailette infinie étant donnée par  $\eta_\infty = \frac{\lambda m}{h}$ , on en déduit

$$\eta = \eta_\infty \tanh(mL).$$

20.b) Influence de la longueur de l'ailette sur son efficacité :



On voit qu'à partir d'une certaine longueur, augmenter  $L$  n'a plus d'influence sur l'efficacité de l'ailette; par exemple,  $\eta(L = 2/m) = 0,96\eta_\infty$  et  $\eta(L = 3/m) = 0,995\eta_\infty$ .

À partir de  $L = 3/m$ , on peut considérer l'ailette comme infinie; il est inutile de la prendre plus longue.

## 2 Application numérique

21. La dimension caractéristique de l'ailette vaut

$$\mathcal{D}_t = \frac{ab}{2(a+b)} = \frac{2 \times 10^{-3} \times 80 \times 10^{-3}}{2 \times (2e - 3 + 80e - 3)}$$

soit  $\mathcal{D}_t = 9,76 \times 10^{-4} \text{ m}$ .

Le nombre de Biot vaut  $\text{Bi} = 9,6 \times 10^{-5}$ .

On a  $\text{Bi} \ll 0,1$  : l'hypothèse d'une température uniforme dans la section de l'ailette est largement justifiée.

22. Dans le cas d'une modélisation par une ailette de longueur infinie, l'efficacité vaut  $\eta_\infty = 102$ .

23. La température à l'extrémité de l'ailette est donnée par

$$T(L) = T_e + (T_0 - T_e) \frac{1}{\cosh(mL)}.$$

On calcule  $m = \sqrt{\frac{h}{\lambda \mathcal{D}_t}} = 10,0 \text{ m}^{-1}$  et  $mL = 0,251$ .

On calcule alors  $T(L) = 310,8 \text{ }^\circ\text{C}$ .

L'efficacité vaut  $\eta = \eta_\infty \tanh(mL)$ , soit  $\eta = 25,1$ .

24. La température  $T(L)$  à l'extrémité de l'ailette est encore nettement supérieure à la température ambiante  $T_e$  : **il n'est donc pas raisonnable de modéliser cette ailette par une ailette infinie**. On a d'ailleurs ici  $mL = 0,25$ , ce qui nous situe dans le domaine où la longueur a encore une influence importante sur l'efficacité (voir graphe de la question 20.b).

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

1. On calcule

$$\Delta_r H^\circ = 3 \times (-240) - (-1140)$$

soit

$$\Delta_r H^\circ = 420 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On calcule

$$\Delta_r S^\circ = 2 \times 25 + 3 \times 190 - 80 - 3 \times 130$$

soit

$$\Delta_r S^\circ = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2. Comme  $\Delta_r H^\circ > 0$ , la réaction est endothermique. Elle est donc favorisée aux températures élevées.

On se placera donc à **haute température** pour optimiser la formation du chrome solide.

► Cette condition est de plus favorable pour la cinétique de la réaction.

► La réaction ne s'accompagnant d'aucune variation de la quantité de gaz ( $\Delta_r n_{\text{gaz}} = 3 - 3 - 0$ ), la pression n'est pas un facteur de l'équilibre.

3. L'enthalpie standard est donnée par

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

On a  $\Delta_r G^\circ > 0$  à 1330 K. On peut en déduire que la constante d'équilibre, donnée par

$$K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

est très faible :  $K^\circ \ll 1$ .

**La réaction n'est donc pas favorable thermodynamiquement.**

► Le calcul, non demandé, conduit à

$$K^\circ = e^{-\frac{225 \times 10^3}{8,314 \times 1300}} = 9,1 \times 10^{-10} \ll 1.$$

4. La valeur de la constante donne une enthalpie standard de réaction valant

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = -8,31 \times 1300 \ln(10^{-9})$$

soit  $\Delta_r G^\circ = 224 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , valeur en accord avec celle donnée précédemment.

5. Le quotient réactionnel est donné par

$$Q_r = \frac{a(\text{Cr}_2\text{O}_3) (a(\text{H}_2))^3}{a(\text{Cr}) (a(\text{H}_2\text{O}))^3}.$$

Pour les espèces solides, on a

$$a(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 1 \quad \text{et} \quad a(\text{Cr}) = 1.$$

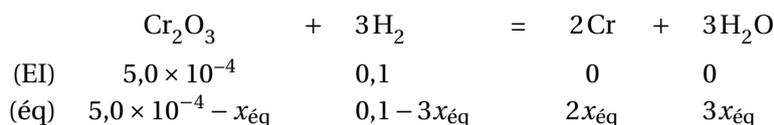
Pour les espèces gazeuses, on a

$$a(\text{H}_2) = \frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ} \quad \text{avec} \quad a(\text{H}_2\text{O}) = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^\circ}.$$

On en déduit

$$Q_r = \left( \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^3.$$

6. Établissons le tableau d'avancement de la réaction :



7. La quantité totale de gaz est invariable :  $n_g = 0,1 \text{ mol}$ .

On a donc

$$P_{\text{H}_2} = \frac{0,1 - 3x}{0,1} P \quad \text{et} \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3x}{0,1} P.$$

L'équilibre étant donné par  $Q_{r,\text{éq}} = K^\circ$ , l'avancement  $x$  vérifie alors

$$K^\circ = \left( \frac{0,1 - 3x_{\text{éq}}}{3x_{\text{éq}}} \right)^3,$$

d'où

$$x = \frac{0,1}{3} \left( \frac{K^\circ}{1 + K^\circ} \right)^{1/3}.$$

On calcule  $x_{\text{éq}} = 3,3 \times 10^{-5} \text{ mol}$ .

La quantité de chrome formée est alors, d'après le tableau d'avancement

$$n(\text{Cr}) = 6,7 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

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

1. On calcule  $\Delta_r H^\circ = -1273 - 1266 + 2226 + 286$ , soit

$$\Delta_r H^\circ = -27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

On calcule  $\Delta_r S^\circ = 212 + 223 - 360 - 70$ , soit

$$\Delta_r S^\circ = 5,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2. On a

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln K^\circ.$$

On calcule

$$K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ}{RT}} = e^{\frac{27 \times 10^3 + 298 \times 5}{8,314 \times 298}}.$$

soit

$$K^\circ = 9,86 \times 10^4.$$

On a  $K^\circ > 10^3$  : la réaction est **quantitative**.

3. Dans le cas d'une cinétique d'ordre 1 par rapport au saccharose, la loi de vitesse de la réaction est donnée par

$$v = -\frac{d[\text{S}]}{dt} = k_1 [\text{S}].$$

La concentration en saccharose suit donc l'équation différentielle

$$\frac{d[\text{S}]}{dt} + k_1 [\text{S}] = 0.$$

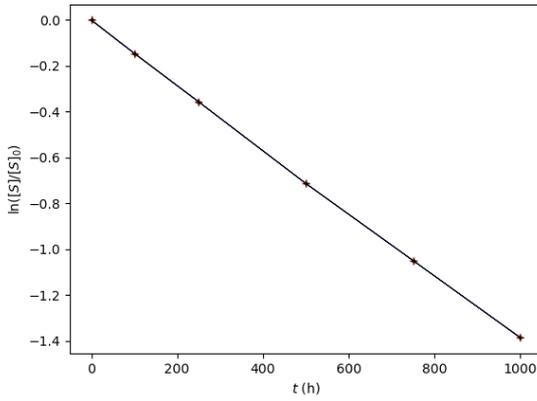
La solution s'écrit

$$[\text{S}](t) = [\text{S}]_0 e^{-k_1 t},$$

d'où

$$\ln \left( \frac{[\text{S}](t)}{[\text{S}]_0} \right) = -k_1 t.$$

On trace  $y = \ln \left( \frac{[\text{S}](t)}{[\text{S}]_0} \right)$  en fonction de  $t$  :



On obtient bien une relation linéaire, caractéristique de la cinétique d'ordre 1.

Une régression linéaire à la calculatrice donne la pente  $k_1$ , d'où

$$k_1 = 1,39 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

4. La loi d'Arrhénius permet d'écrire

$$k_1 = A e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \quad \text{et} \quad k_2 = A e^{-\frac{E_a}{RT_2}},$$

d'où

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp \left[ -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right].$$

On en déduit

$$E_a = \frac{R}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \ln \left( \frac{k_1}{k_2} \right).$$

On calcule

$$E_a = 109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

5. L'eau pure est à l'équilibre sous forme liquide et solide à la température  $T'_{\text{fus}}$ ; on a donc égalité des potentiels chimiques, soit

$$\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}}) = \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}}).$$

6. La fraction molaire de l'eau dans la phase liquide est définie par

$$x_{\text{eau}} = \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{eau}} + n_{\text{sucrose}}} = \frac{\frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}}}{\frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} + \frac{m_{\text{sucrose}}}{M_{\text{sucrose}}}}$$

que l'on peut écrire

$$x_{\text{eau}} = \frac{1}{1 + \frac{m_{\text{sucrose}}}{m_{\text{eau}}} \frac{M_{\text{eau}}}{M_{\text{sucrose}}}}.$$

L'eau étant en équilibre sous les phases liquide et solide à la température  $T'_{\text{fus}}$  on a

$$\mu_{\text{eau}}^{\text{liq}}(T'_{\text{fus}}) = \mu_{\text{eau}}^{\text{sol}}(T'_{\text{fus}}).$$

L'eau étant pure dans la phase solide, on a donc

$$\mu_{\text{eau}}^{\text{sol}}(T'_{\text{fus}}) = \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}}).$$

Dans la phase liquide, sa fraction molaire est  $x_{\text{eau}}$ ; son potentiel chimique s'écrit alors

$$\mu_{\text{eau}}^{\text{liq}}(T'_{\text{fus}}) = \mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}}) + RT'_{\text{fus}} \ln(x_{\text{eau}}).$$

L'égalité des potentiels chimiques sous les deux phases conduit alors à

$$\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}}) = \mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}}) + RT'_{\text{fus}} \ln(x_{\text{eau}}).$$

7. Intégrons la relation de Gibbs-Duhem pour l'eau liquide entre  $T_{\text{fus}}$  et  $T'_{\text{fus}}$  :

$$\int_{\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T_{\text{fus}})}^{\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}})} d\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}} = -S_{\text{eau}}^{*,\text{liq}} \int_{T_{\text{fus}}}^{T'_{\text{fus}}} dT$$

soit

$$\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}}) - \mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T_{\text{fus}}) = -S_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}).$$

De même pour l'eau solide, on obtient

$$\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}}) - \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T_{\text{fus}}) = -S_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}).$$

On a établi

$$\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T_{\text{fus}}) = \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T_{\text{fus}})$$

et

$$\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}}) + RT'_{\text{fus}} \ln(x_{\text{eau}}) = \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}}).$$

Soustrayons ces deux équations membre à membre :

$$\begin{aligned} \mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}}) - \mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T_{\text{fus}}) + RT'_{\text{fus}} \ln(x_{\text{eau}}) \\ = \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}}) - \mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T_{\text{fus}}) \end{aligned}$$

Avec les relations issues de Gibbs-Duhem, on obtient

$$\begin{aligned} -S_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}) + RT'_{\text{fus}} \ln(x_{\text{eau}}) \\ = -S_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}), \end{aligned}$$

soit

$$\left( S_{\text{eau}}^{*,\text{liq}} - S_{\text{eau}}^{*,\text{sol}} \right) (T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}) = RT'_{\text{fus}} \ln(x_{\text{eau}}).$$

On a donc

$$S_{\text{eau}}^{*,\text{liq}} - S_{\text{eau}}^{*,\text{sol}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_{\text{fus}}}$$

d'où

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

8. Si  $x_{\text{suc}} \ll 1$ , on a

$$\ln x_{\text{eau}} = \ln(1 - x_{\text{suc}}) \approx -x_{\text{suc}},$$

d'où

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

On a donc

$$T_{\text{fus}} - T'_{\text{fus}} = \frac{RT_{\text{fus}}T'_{\text{fus}}}{\Delta_{\text{fus}}H}x_{\text{suc}},$$

soit en considérant  $T'_{\text{fus}} \approx T_{\text{fus}}$  pour le membre de droite

$$T_{\text{fus}} - T'_{\text{fus}} = Kx_{\text{suc}} \quad \text{avec} \quad K = \frac{RT_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}}H}.$$

9. On calcule

$$K = \frac{8,314 \times 273,15^2}{6,01 \times 10^3} = 103,2.$$

La fraction molaire de sucre est donnée par

$$x_{\text{suc}} = \frac{T_{\text{fus}} - T'_{\text{fus}}}{K}$$

soit

$$x_{\text{suc}} = 1,45 \times 10^{-2}.$$

La quantité de sucre est donnée par

$$n_{\text{suc}} = x_{\text{suc}} \times n_{\text{tot}}.$$

Comme  $x_{\text{suc}} \ll 1$ , on a  $n_{\text{tot}} \approx n_{\text{eau}}$ , d'où

$$n_{\text{suc}} = x_{\text{suc}} \times n_{\text{eau}} = x_{\text{suc}} \times \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}}.$$

La masse molaire de sucre s'écrit alors

$$M_{\text{suc}} = \frac{m_{\text{suc}}}{n_{\text{suc}}} = \frac{m_{\text{suc}}}{m_{\text{eau}}} \frac{M_{\text{eau}}}{x_{\text{suc}}}.$$

La solution étant de 15 % en masse de sirop, on a

$$m_{\text{suc}} = 0,85m_{\text{tot}} \quad \text{et} \quad m_{\text{eau}} = 0,15m_{\text{tot}}$$

d'où

$$\frac{m_{\text{suc}}}{m_{\text{eau}}} = \frac{0,15}{0,85}.$$

On a donc

$$M_{\text{suc}} = \frac{15}{85} \frac{18}{1,45 \times 10^{-2}}$$

soit

$$M_{\text{suc}} = 219 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

10. La masse molaire de sucre, c'est-à-dire du mélange de saccharose, de glucose et de fructose, s'écrit

$$M_{\text{suc}} = x_{\text{sacc}}M_{\text{sacc}} + x_{\text{gluc}}M_{\text{gluc}} + x_{\text{fruc}}M_{\text{fruc}},$$

avec

$$x_{\text{sacc}} + x_{\text{gluc}} + x_{\text{fruc}} = 1.$$

D'après les formules moléculaires, on a

$$M_{\text{gluc}} = M_{\text{fruc}}.$$

On peut donc écrire

$$\begin{aligned} M_{\text{suc}} &= x_{\text{sacc}}M_{\text{sacc}} + (x_{\text{gluc}} + x_{\text{fruc}})M_{\text{gluc}} \\ &= x_{\text{sacc}}M_{\text{sacc}} + (1 - x_{\text{sacc}})M_{\text{gluc}}. \end{aligned}$$

On en déduit

$$x_{\text{sacc}} = \frac{M_{\text{suc}} - M_{\text{gluc}}}{M_{\text{sacc}} - M_{\text{gluc}}}.$$

On calcule

$$x_{\text{sacc}} = 0,24.$$

La fraction massique de saccharose est donnée par

$$\begin{aligned} w_{\text{sacc}} &= \frac{m_{\text{sacc}}}{m_{\text{sacc}} + m_{\text{gluc}} + m_{\text{fruc}}} \\ &= \frac{n_{\text{sacc}}M_{\text{sacc}}}{n_{\text{sacc}}M_{\text{sacc}} + n_{\text{gluc}}M_{\text{gluc}} + n_{\text{fruc}}M_{\text{fruc}}} \\ &= \frac{\frac{n_{\text{sacc}}}{n_{\text{tot}}}M_{\text{sacc}}}{\frac{n_{\text{sacc}}}{n_{\text{tot}}}M_{\text{sacc}} + \frac{n_{\text{gluc}}}{n_{\text{tot}}}M_{\text{gluc}} + \frac{n_{\text{fruc}}}{n_{\text{tot}}}M_{\text{fruc}}} \\ &= \frac{x_{\text{sacc}}M_{\text{sacc}}}{x_{\text{sacc}}M_{\text{sacc}} + x_{\text{gluc}}M_{\text{gluc}} + x_{\text{fruc}}M_{\text{fruc}}} \\ &= \frac{x_{\text{sacc}}M_{\text{sacc}}}{x_{\text{sacc}}M_{\text{sacc}} + (1 - x_{\text{sacc}})M_{\text{gluc}}}. \end{aligned}$$

On calcule

$$w_{\text{sacc}} = 0,38.$$