

## DM n° 4

## Transfert thermique, thermochimique

## I — Physique du skeleton : refroidissement du cadre

1. On considère une tranche de milieu de section  $S$ , comprise entre  $x$  et  $x + dx$ .

Sa variation d'énergie interne pendant  $dt$  est donnée par

$$d(\delta U) = \mu c S dt dT = \mu c S \frac{\partial T}{\partial t} dt dx.$$

L'énergie interne échangée s'écrit

$$\delta^2 U_{\text{éch}} = [\Phi(x, t) - \Phi(x + dx, t)] dt = -\frac{\partial \Phi}{\partial x} dx dt$$

avec  $\Phi(x, t) = j(x, t)S$  et  $j(x, t) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$  d'après la loi de Fourier, d'où

$$\delta^2 U_{\text{éch}} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} S dx dt.$$

En l'absence de source, le bilan d'énergie s'écrit  $d(\delta U) = \delta^2 U_{\text{éch}}$ , d'où après simplifications

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

La relation précédente s'écrit, en ordres de grandeur :

$$\mu c \frac{T}{\tau} \approx \lambda \frac{T}{\delta^2}$$

d'où

$$\tau \approx \frac{\mu c}{\lambda} \delta^2.$$

2. En utilisant les données fournies, on obtient

$$\tau \approx \frac{\mu c}{\lambda} \frac{s}{\pi}.$$

On calcule  $\tau \approx 0,3 \text{ s}$ .

Le temps mis à la température pour s'uniformiser (conséquence de la diffusion thermique) dans le cylindre est très petit devant le temps de freinage; on peut donc considérer la température comme uniforme dans le cylindre tout au long du freinage (on parle de régime quasi-stationnaire).

3. L'énergie initiale du skeleton est  $E = \frac{1}{2} m v_0^2$ ; elle est intégralement convertie en énergie thermique lors du freinage :  $E = m' c \Delta T$ . On a donc

$$\frac{1}{2} m v_0^2 = m' c \Delta T$$

d'où

$$\Delta T = \frac{m v_0^2}{2 m' c}.$$

La masse du cadre est  $m' = 2\mu(L + \ell)s$ .

On calcule

$$\Delta T = \frac{300 \times 30^2}{4 \times 8,9 \times 10^3 \times (0,3 + 0,5) \times 10^{-4} \times 390}$$

soit  $\Delta T = 81 \text{ °C}$ .

4.a) Le bilan d'énergie appliqué au cadre pendant  $dt$  s'écrit

$$dU = \delta U_{\text{éch}}$$

avec

$$dU = m' c dT_c = 2\mu(L + \ell) s c dT_c$$

et

$$\delta U_{\text{éch}} = -h(T_c(t) - T_0) 2(L + \ell) 2\pi a dt$$

d'où

$$2\mu(L + \ell) s c dT_c = -4\pi a h(L + \ell)(T_c(t) - T_0) dt.$$

La température du cadre  $T_c(t)$  vérifie donc l'équation différentielle

$$\frac{dT_c}{dt} + \frac{2\pi a h}{\mu s c} [T_c(t) - T_0] = 0,$$

soit avec  $s = \pi a^2$  :

$$\frac{dT_c}{dt} + \frac{2h}{\mu c} \sqrt{\frac{\pi}{s}} [T_c(t) - T_0] = 0,$$

ou en fonction de  $a$  :

$$\frac{dT_c}{dt} + \frac{2h}{\mu c a} [T_c(t) - T_0] = 0,$$

Le temps caractéristique du refroidissement s'écrit donc

$$\tau_r = \frac{\mu c}{2h} \sqrt{\frac{s}{\pi}} = \frac{\mu c a}{2h}.$$

4.b) On calcule  $\tau_r = \frac{8,9 \times 10^3 \times 390 \times \sqrt{10^{-4}}}{2 \times 10 \times \sqrt{\pi}}$ , soit

$$\tau_r \approx 980 \text{ s} \approx 16 \text{ min}.$$

5.a) En régime stationnaire, le flux thermique à travers un cylindre de rayon  $r$  et de longueur  $l$  arbitraire est indépendant de  $r$ ; le bilan thermique s'écrit en effet, comme  $dU = 0$  :

$$0 = [\Phi(r) - \Phi(r + dr)] dt = -\frac{d\Phi}{dr} dr dt$$

donc  $\Phi(r) = \text{cte} = \Phi(a) = Pl$ , où  $P$  est la puissance thermique cédée par unité de longueur du cadre en  $r = a$ .

Le flux thermique est donné par

$$\Phi(r) = 2\pi r l j_{\text{th}}(r) = -2\pi \lambda_{\text{is}} l r \frac{dT_{\text{is}}}{dr}.$$

De  $\Phi(r) = Pl$  on déduit

$$\frac{dT_{\text{is}}}{dr} = -\frac{P}{2\pi \lambda_{\text{is}}} \frac{1}{r}.$$

On a donc

$$dT_{\text{is}} = -\frac{P}{2\pi \lambda_{\text{is}}} \frac{dr}{r}$$

d'où

$$\int_{T_c}^{T_{\text{is}}(r)} dT = -\frac{P}{2\pi \lambda_{\text{is}}} \int_a^r \frac{dr'}{r'}$$

soit

$$T_{\text{is}}(r) = T_c - \frac{P}{2\pi \lambda_{\text{is}}} \ln \frac{r}{a}.$$

Le flux thermique, indépendant de  $r$ , s'écrit en  $r = b$  en utilisant la loi de Newton pour une longueur  $l$  de cadre :

$$Pl = h[T_{\text{is}}(b) - T_0]2\pi bl.$$

En remplaçant  $T_{\text{is}}(b)$  par son expression et en simplifiant par  $l$ , on en déduit

$$P = 2\pi hb \left[ T_c - T_0 - \frac{P}{2\pi \lambda_{\text{is}}} \ln \frac{b}{a} \right]$$

$$= 2\pi hb [T_c - T_0] - \frac{Phb}{\lambda_{\text{is}}} \ln \frac{b}{a}$$

soit

$$\left[ 1 + \frac{hb}{\lambda_{\text{is}}} \ln \frac{b}{a} \right] P = 2\pi hb [T_c - T_0]$$

d'où

$$P = \frac{2\pi hb [T_c - T_0]}{1 + \frac{hb}{\lambda_{\text{is}}} \ln \frac{b}{a}}$$

soit avec  $b = xa$

$$P = 2\pi ha [T_c - T_0] \frac{x}{1 + \frac{ha}{\lambda_{\text{is}}} x \ln x}.$$

On a donc

$$P = K \frac{x}{1 + \frac{ha}{\lambda_{\text{is}}} x \ln x} \quad \text{avec} \quad K = 2\pi ha [T_c - T_0].$$

On a  $K = p(x = 1)$  : la constante  $K$  correspond à la puissance thermique dissipée par unité de longueur du cadre en l'absence de manchon isolant ( $b = a$ ).

On aurait aussi pu remarquer de l'expression de  $K$  obtenue correspond à la puissance dissipée (d'après la loi de Newton) par l'unité de longueur d'un cylindre de rayon  $a$ , de température  $T_c$  dans l'atmosphère à la température  $T_0$ ... c'est-à-dire par le cadre en l'absence d'isolant.

**5.b)** On peut écrire  $P(x) = Kf(x)$  avec

$$f(x) = \frac{x}{1 + \alpha x \ln x}$$

en posant  $\alpha = \frac{ha}{\lambda_{\text{is}}}$ .

On a

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} P(x) = 0 \quad \text{et} \quad P(1) = 1.$$

On calcule

$$f'(x) = \frac{1}{1 + \alpha x \ln x} - \frac{x[\alpha \ln x + \alpha]}{(1 + \alpha x \ln x)^2} = \frac{1 - \alpha x}{(1 + \alpha x \ln x)^2}$$

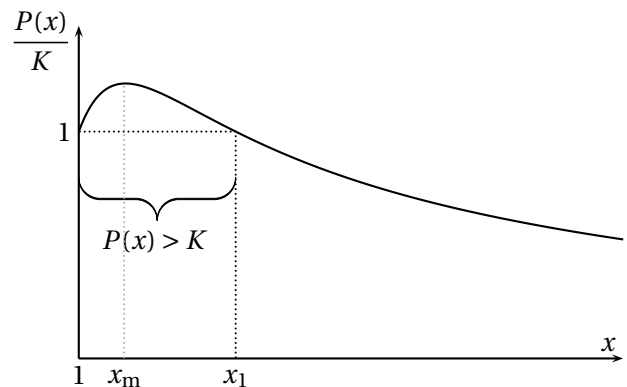
On en déduit

$$\frac{dP}{dx} \begin{cases} > 0 & \text{pour } x < x_m \\ = 0 & \text{pour } x = x_m \\ < 0 & \text{pour } x > x_m \end{cases}$$

avec  $x_m = \frac{\lambda_{\text{is}}}{ha}$ .

La variable décrivant  $x \in [1, +\infty[$ , l'extremum sera atteint si  $x_m > 1$ . Avec les données du problème, on a  $x_m = 1,77$ . Le tableau de variation de  $P(x)$  est donc

$x$	1	$x_m$	$+\infty$
$P'(x)$	+	0	-
$P(x)$	1	$P(x_m)$	0



En notant  $x_1 > 1$  la valeur telle que  $P(x_1) = 1$ , on note deux types de comportements :

$1 \leq x \leq x_1$  on a  $P(x) > K$  : la puissance dissipée en présence du manchon isolant est supérieure à la puissance dissipée sans le manchon. L'effet d'augmentation de la surface de contact avec l'air (du fait de l'augmentation du rayon du cylindre extérieur), qui augmente la puissance dissipée, l'emporte sur l'augmentation de la résistance thermique due à l'épaisseur du manchon. Ce phénomène, caractéristique de la géométrie cylindrique, est appelée le « paradoxe de l'isolant ».

$x > x_1$  on a  $P(x) < K$  : la puissance dissipée en présence du manchon isolant est bien plus faible que la puissance dissipée sans le manchon.

La puissance dissipée est maximale pour  $x_m = \frac{\lambda_{is}}{ha}$ , soit pour

$$b = \frac{\lambda_{is}}{h}.$$

L'épaisseur d'isolant à placer vaut donc

$$e = b - a = \frac{\lambda_{is}}{h} - \sqrt{\frac{s}{\pi}}$$

soit  $e = 4,4 \text{ mm}$ .

5.c) Quand  $x = x_m = \frac{\lambda_{is}}{ha} \approx 1,13$ , on a

$$\frac{x_m}{1 + \frac{ha}{\lambda_{is}} x_m \ln x_m} \approx 1,13.$$

La puissance dissipée par unité de longueur vaut donc

$$P = 1,13K = 1,13 \times 2\pi ha [T_c(t) - T_0].$$

Nous pouvons donc reprendre le bilan de la question 4.a, en multipliant le terme de puissance échangée par 1,13 :

$$\frac{dT_c}{dt} + 0,13 \frac{2\pi ah}{\mu sc} [T_c(t) - T_0] = 0$$

d'où le nouveau temps caractéristique du refroidissement du cadre

$$\tau'_r = \frac{\tau_r}{1,13} \approx 870 \text{ s} \approx 14,5 \text{ min}.$$

Le nouveau temps caractéristique est 10 % plus faible, soit un gain de une minute et demie. S'agissant d'ordre de grandeur, le gain n'est pas significatif.

## II — Un lac en hiver — Banque PT 2022

1. On calcule  $\ell_0 = 5 \times 10^{-2} \text{ m} = 5 \text{ cm}$ .

2. Bilan enthalpique pour le gel (sens inverse de la fusion) d'une masse  $m$  d'eau :

$$\Delta H = -m\Delta h_f = Q_{\text{eau}}$$

où  $Q_{\text{eau}}$  est le transfert thermique *reçu* par l'eau, donc de l'air vers l'eau.

Le transfert thermique de l'eau vers l'air est  $Q = -Q_{\text{eau}} = m\Delta h_f$ .

Le transfert thermique  $q$ , pour  $m = 1 \text{ kg}$  vaut donc

$$q = \Delta h_f = 335 \text{ kJ}.$$

3. Le lac a une masse totale

$$m = \mu HS = 1 \times 10^3 \times 30 \times 10 \times 10^6 = 3 \times 10^{11} \text{ kg}.$$

Le transfert thermique cédé par son gel serait  $Q = mq$ , soit

$$Q = 10^{17} \text{ J}.$$

4. Si  $T_0(t)$  varie lentement, on peut considérer l'équation de la diffusion thermique en régime stationnaire, soit

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

On a donc un profil affine de température  $T(x) = ax + b$ .

Les conditions aux limites sont

$$T(0) = T_0 = b \quad \text{et} \quad T(\ell) = a\ell + b = T_e.$$

On a donc

$$a = \frac{T_e - T_0}{\ell} \quad \text{et} \quad b = T_0.$$

Le profil de température est

$$T(x) = \frac{T_e - T_0}{\ell} x + T_0.$$

5. La solidification d'une longueur  $d\ell$  correspond à une masse  $dm = \mu S d\ell$ ; le transfert thermique cédé par l'eau est alors

$$\delta Q_1 = \mu S q d\ell.$$

6. La loi de Fourier dans la glace donne

$$\vec{j}_Q = j_Q \vec{e}_x = -\lambda \frac{dT}{dx} \vec{e}_x = -\lambda \frac{T_e - T_0}{\ell} \vec{e}_x.$$

Le transfert thermique *vers le haut* est

$$\delta Q_2 = -j_Q S dt$$

soit

$$\delta Q_2 = \lambda \frac{T_e - T_0(t)}{\ell} S dt.$$

7. La continuité  $\delta Q_c = \delta Q_2$  s'écrit

$$h[T_0(t) - T_a] S dt = \lambda \frac{T_e - T_0(t)}{\ell} S dt$$

soit

$$T_0(t) \left( h + \frac{\lambda}{\ell} \right) = h T_a + \frac{\lambda}{\ell} T_e.$$

On en déduit

$$T_0(t) = \frac{T_a + \frac{\ell_0}{\ell} T_e}{1 + \frac{\ell_0}{\ell}} = \frac{\ell T_a + \ell_0 T_e}{\ell + \ell_0}.$$

8. La relation  $\delta Q_c = \delta Q_1$  s'écrit

$$h[T_0(t) - T_a]S dt = \mu S q d\ell$$

soit

$$\mu q d\ell = h \left( \frac{\ell T_a + \ell_0 T_e}{\ell + \ell_0} - T_a \right) dt = \frac{h \ell_0 (T_e - T_a)}{\ell + \ell_0} dt.$$

On a donc

$$\mu q (\ell + \ell_0) \frac{d\ell}{dt} = h \ell_0 (T_e - T_a),$$

soit

$$\left( 1 + \frac{\ell}{\ell_0} \right) \frac{d\ell}{dt} = \frac{h}{\mu q} (T_e - T_a).$$

On a donc

$$\frac{d\ell}{dt} + \frac{\ell}{\ell_0} \frac{d\ell}{dt} = \nu_0 \quad \text{avec} \quad \nu_0 = \frac{h}{\mu q} (T_e - T_a).$$

9. L'équation précédente peut s'écrire

$$d\ell + \frac{\ell}{\ell_0} d\ell = \nu_0 dt$$

soit

$$\int_0^{\ell(t)} d\ell + \frac{1}{\ell_0} \int_0^{\ell(t)} \ell d\ell = \nu_0 \int_0^t dt,$$

d'où

$$\ell(t) + \frac{\ell^2(t)}{2\ell_0} = \nu_0 t.$$

L'épaisseur  $\ell(t)$  vérifie donc l'équation du second degré

$$\ell^2(t) + 2\ell_0 \ell(t) - 2\ell_0 \nu_0 t = 0.$$

10. L'équation précédente admet deux racines de signes contraires; on ne conserve que la racine positive qui a un sens physique, soit

$$\ell(t) = \sqrt{\ell_0^2 + 2\ell_0 \nu_0 t} - \ell_0.$$

11. L'expression précédente peut s'écrire

$$\ell(t) = \ell_0 \sqrt{1 + \frac{2\nu_0 t}{\ell_0}} - \ell_0$$

soit de la forme

$$\ell(t) = \ell_0 \left[ \sqrt{1 + \frac{t}{\tau}} - 1 \right] \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{\ell_0}{2\nu_0}.$$

On calcule  $\tau = 2,5 \times 10^4$  s soit  $\tau \approx 7$  h.

On peut calculer, en prenant  $\ell(t=0) = 0$ ,

$$\ell(\tau) = \ell_0(\sqrt{2} - 1) \approx 0,4\ell_0 \approx 2 \text{ cm}.$$

En quelques heures, la couche de glace a une épaisseur de quelques centimètres.

► On peut définir le temps caractéristique en écrivant

$$\ell(t) = \ell_0 \left[ \sqrt{1 + \frac{2t}{\tau}} - 1 \right]$$

qui permet d'écrire, pour  $t \ll \tau$ , que  $\ell(t) \approx \ell_0 \frac{t}{\tau}$ . On obtient  $\tau = \frac{\ell_0}{\nu_0}$ ; l'ordre de grandeur  $\tau \approx 1 \times 10^5 - 1 \times 10^5$  s est inchangé.

12. La couche de glace a une épaisseur de l'ordre de  $\ell_0$ , qui est donc la distance caractéristique sur laquelle se produit la diffusion thermique.

En ordre de grandeur d'après l'équation de la diffusion thermique, on a donc

$$\frac{\lambda}{\ell_0^2} \approx \frac{\mu c_g}{\tau'}$$

d'où

$$\tau' = \frac{\mu c_g \ell_0^2}{\lambda}.$$

On estime  $\tau' \approx 2 \times 10^3$  s.

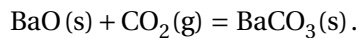
On a  $\tau' \ll \tau$  : le transfert thermique est rapide devant la vitesse de croissance de la couche de glace; on peut donc considérer que la température « a le temps » d'évolution vers son profil affine en régime stationnaire à chaque instant, ce qui valide l'hypothèse du régime quasi-stationnaire.

► Quand l'épaisseur de la couche de glace devient importante ( $L \gg \ell_0$ ), le temps caractéristique de la diffusion thermique  $\tau' = \frac{\mu c_g L^2}{\lambda}$  augmente de façon important, et n'est plus petit devant  $\tau$  : l'hypothèse du régime quasi-stationnaire n'est valable en fait qu'au début de la formation de la couche de glace, quand son épaisseur reste de l'ordre de  $\ell_0$ .

### III — Carbonatation de l'oxyde de baryum

Le carbonate de baryum solide  $\text{BaCO}_3(\text{s})$  peut être formé à partir de l'oxyde de baryum solide  $\text{BaO}(\text{s})$  et du dioxyde de carbone gazeux  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

1. Réaction de formation du carbonate de baryum :



2. L'enthalpie standard de réaction est donnée par

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{BaCO}_3(\text{s})) - \Delta_f H^\circ(\text{BaO}(\text{s})) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))$$

soit

$$\Delta_r H^\circ = -270 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

3. La réaction s'accompagnant d'une diminution de la quantité de gaz, on prévoit  $\Delta_r S^\circ < 0$ .

L'entropie standard de réaction est donnée par

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{BaCO}_3(\text{s})) - S_m^\circ(\text{BaO}(\text{s})) - S_m^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))$$

soit

$$\Delta_r S^\circ = -171 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

4. L'enthalpie libre standard de réaction permet d'écrire

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

d'où

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ}{RT}\right).$$

À  $T = 298 \text{ K}$  on calcule

$$K^\circ = 2,5 \times 10^{38}.$$

► On a  $K^\circ \gg 1$  : la réaction est quantitative.

5. À l'équilibre, on a

$$K^\circ(T) = \frac{P^\circ}{P(\text{CO}_2)_{\text{éq}}}.$$

On en déduit

$$P(\text{CO}_2)_{\text{éq}} = 4,0 \times 10^{-39} \text{ bar}.$$

298 K.

6. Dans l'air, comme  $P(\text{CO}_2) > P(\text{CO}_2)_{\text{éq}}$ , on a

$$Q_r = \frac{P^\circ}{P(\text{CO}_2)} < K^\circ$$

donc

$$\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ}\right) < 0$$

et la réaction se déroule dans le sens  $\xrightarrow{1}$  de consommation de l'oxyde de baryum.

**Il n'est donc pas possible de conserver de l'oxyde de baryum à l'air libre.**

7. Si on met une mole de  $\text{BaCO}_3(\text{s})$  dans un récipient vide, la réaction va se produire dans le sens  $\xleftarrow{2}$ .

L'activité de  $\text{CO}_2(\text{g})$  peut s'écrire

$$a(\text{CO}_2) = \frac{P(\text{CO}_2)}{P^\circ} = \frac{n(\text{CO}_2)RT}{VP^\circ}$$

d'où

$$Q_r = \frac{VP^\circ}{n(\text{CO}_2)RT}.$$

Une augmentation du volume se traduit par une augmentation de  $Q_r$ . Partant d'un état d'équilibre, on a alors  $Q_r > K^\circ$ , d'où  $\Delta_r G > 0$  : l'équilibre se déplace dans le sens  $\xleftarrow{2}$  de formation de  $\text{CO}_2$ .

Une augmentation du volume entraîne une augmentation de la quantité de  $\text{CO}_2(\text{g})$  et de  $\text{BaO}(\text{s})$  formés.

8. La réaction se produit pour former  $n_{\text{éq}}$  moles de  $\text{CO}_2(\text{g})$ , jusqu'à atteindre l'état d'équilibre à la pression  $P(\text{CO}_2)_{\text{éq}}$ . La quantité de  $\text{CO}_2$  formé à l'équilibre est donnée par l'équation d'état

$$P(\text{CO}_2)_{\text{éq}} V = n_{\text{éq}} RT.$$

Partant d'une mole de  $\text{BaCO}_3(\text{s})$ , on peut former au maximum  $n_{\text{éq,max}} = 1 \text{ mol}$  de  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Il faut donc

$$V < V_{\text{max}} = \frac{RT}{P(\text{CO}_2)_{\text{éq}}}.$$

Tant que  $V < V_{\text{max}}$ , une augmentation de volume entraîne une augmentation de la quantité de  $\text{CO}_2(\text{g})$  formé.

Au-delà, on a une mole de  $\text{CO}_2(\text{g})$  et une mole de  $\text{BaCO}_3$ .

► Compte tenu de la faible valeur de  $P(\text{CO}_2)_{\text{éq}}$  à 298 K, la valeur  $V_{\text{max}}$  est très grande.

