BLAISE PASCAL
PT 2021-2022

Programme des colles semaine 18 : du 24 au 28 janvier

Conduction thermique et dosages

La colle commence par une question de cours extraite de la liste ci-dessous et se poursuit par un exercice.
Je rappelle que vous trouverez sur mon site la version complétée du poly de cours,
ainsi que les corrigés des TD et des DM. N'hésitez surtout pas à me signaler s'il en manque !

Au programme

Chapitre 15 : Conduction thermique

Questions de cours et exercices.

Chapitre 16 : Diagrammes et tables thermodynamiques

Questions de cours uniquement. **Aucun exercice cette semaine.**

Révisions R8 : Dosages

Question de cours et exercices. Les dosages en deux étapes faisant très régulièrement l'objet de parties de l'épreuve de chimie, des exercices à ce sujet pourront éventuellement être posés, en particulier aux 5/2.

Questions et applications de cours

Seuls les étudiants du groupe PT* (trinômes 1 à 8) seront interrogés sur les questions marquées d'une étoile, car elles sont plus techniques et/ou moins essentielles ... mais tous les étudiants sont bien sûr invités à les travailler !

15.1 - Considérons une plaque plane d'épaisseur e, section S, faite dans un matériau de conductivité thermique λ, en régime permanent. Montrer que le flux thermique ϕ traversant une section droite de la plaque est indépendant de son abscisse x.

> ***Méthode attendue :*** *ou bien bilan d'enthalpie pour une tranche située entre x et $x + dx$*
>
> $$dH \underset{\substack{\uparrow\\ \text{1er P}}}{=} \phi(x)\,dt - \phi(x+dx)\,dt \underset{\substack{\uparrow\\ \text{RP}}}{=} 0 \qquad \text{d'où} \qquad \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x} = 0\,,$$
>
> *ou bien pour un système macroscopique compris entre x_1 et x_2 quelconques*
>
> $$dH \underset{\substack{\uparrow\\ \text{1er P}}}{=} \phi(x_1)\,dt - \phi(x_2)\,dt \underset{\substack{\uparrow\\ \text{RP}}}{=} 0 \qquad \text{d'où} \qquad \phi(x_1) = \phi(x_2)\,,$$

15.2 - Établir le profil de température en régime permanent $T(x)$ dans une plaque plane d'épaisseur e, section S, faite dans un matériau de conductivité thermique λ.

> *La méthode utilisée (conservation du flux ou double intégration de l'équation de la chaleur) est laissée au choix de l'étudiant.*

15.3 - Établir l'expression de la résistance thermique d'une plaque plane d'épaisseur e, section S, faite dans un matériau de conductivité thermique λ.

15.4 - Établir l'équation de la chaleur à une dimension cartésienne.

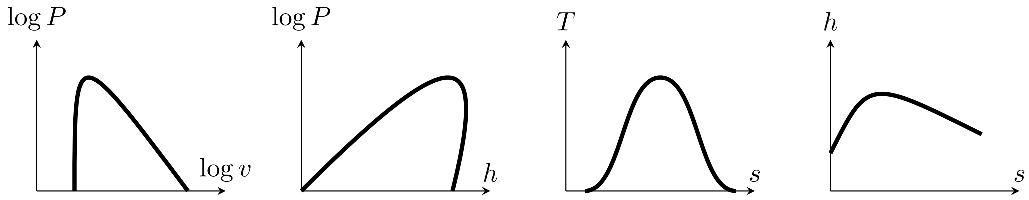
15.5 - Considérons une plaque plane d'épaisseur e, faite d'un matériau de diffusivité D et soumise à « un échelon » de température ΔT. Au choix de l'interrogateur, exprimer ou bien la durée τ caractéristique du régime transitoire ou bien exprimer l'abscisse x à laquelle avance le front de diffusion au bout d'un temps t, en raisonnant par analyse dimensionnelle. Commenter les résultats.

Commentaires attendus :
- ▷ *les résultats sont indépendants de ΔT ;*
- ▷ *différence fondamentale entre un phénomène diffusif et un phénomène ondulatoire pour lequel on aurait $x = ct$.*

16.1 - Établir le théorème des moments pour une fonction au choix de l'interrogateur : volume, enthalpie ou entropie.

16.2 - Représenter l'allure d'un diagramme au choix de l'interrogateur et établir l'allure d'une famille de courbe iso dans des cas limites.
- ▷ diagramme de Clapeyron (P, v) : isothermes (liquide + diphasé + gaz parfait) ;
- ▷ diagramme des frigoristes (P, h) : isothermes (liquide + diphasé + gaz parfait) ;
- ▷ diagramme entropique (T, s) : isobares (diphasé + gaz parfait) et isenthalpe (gaz parfait) ;
- ▷ diagramme de Mollier (h, s) : isobares (diphasé) et isothermes (gaz parfait).

Je rappelle que l'allure de la courbe de saturation n'est pas une vague patate identique dans tous les diagrammes ...



16.3 - Par lecture du diagramme des frigoristes du R22 (page suivante), déterminer
- ▷ l'enthalpie de vaporisation sous 20 bar ;
- ▷ la pression de vapeur saturante à 20 °C ;
- ▷ l'état physique, l'enthalpie massique, l'entropie massique et le volume massique du fluide sous 3 bar et à 50 °C.

R8.1 - On dose un volume V d'une solution d'eau oxygénée (couple O_2/H_2O_2) de concentration C inconnue par une solution de permanganate de potassium (couple MnO_4^-/Mn^{2+}) de concentration C_0. Écrire l'équation de la réaction de titrage, puis exprimer la concentration C en fonction du volume équivalent V_E.

Réaction de titrage :

$$\mathrm{MnO_4^-} + 8\,\mathrm{H^+} + 5\,e^- = \mathrm{Mn^{2+}} + 4\,\mathrm{H_2O} \qquad (\times 2)$$
$$\mathrm{H_2O_2} = \mathrm{O_2} + 2\,\mathrm{H^+} + 2\,e^- \qquad (\times 5)$$
$$\overline{2\,\mathrm{MnO_4^-} + 5\,\mathrm{H_2O_2} + 6\,\mathrm{H^+} = 5\,\mathrm{O_2} + 2\,\mathrm{Mn^{2+}} + 8\,\mathrm{H_2O}}$$

À l'équivalence, les deux réactifs sont limitants donc

$$\begin{cases} C_0 V_E - 2\xi_E = 0 \\ CV - 5\xi_E = 0 \end{cases} \qquad \text{d'où} \qquad C = \frac{5}{2}\frac{V_E}{V} C_0\,.$$

R8.2 - On fait réagir un volume V d'une solution d'eau de Javel (couple ClO^-/Cl^-) de concentration C inconnue avec un excès d'iodure de potassium (couple I_2/I^-). On dose ensuite le diiode formé au cours de la première réaction par une solution de thiosulfate de sodium (couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$) de concentration C_0. Écrire les équations des deux réactions mises en jeu, puis exprimer la concentration C en fonction du volume équivalent V_E.

Première réaction (totale mais lente) :

$$\mathrm{ClO^-} + 2\,\mathrm{H^+} + 2e^- = \mathrm{Cl^-} + \mathrm{H_2O}$$
$$2\,\mathrm{I^-} = \mathrm{I_2} + 2e^-$$
$$\overline{\mathrm{ClO^-} + 2\,\mathrm{I^-} + 2\,\mathrm{H^+} = \mathrm{Cl^-} + \mathrm{I_2} + \mathrm{H_2O}}$$

(remarque culturelle : cette écriture est « stoëchiométriquement correcte », mais pas chimiquement, car elle a en réalité lieu en milieu basique ... comme ça ne change rien pour la suite, inutile de s'en soucier dans cette question de cours !)

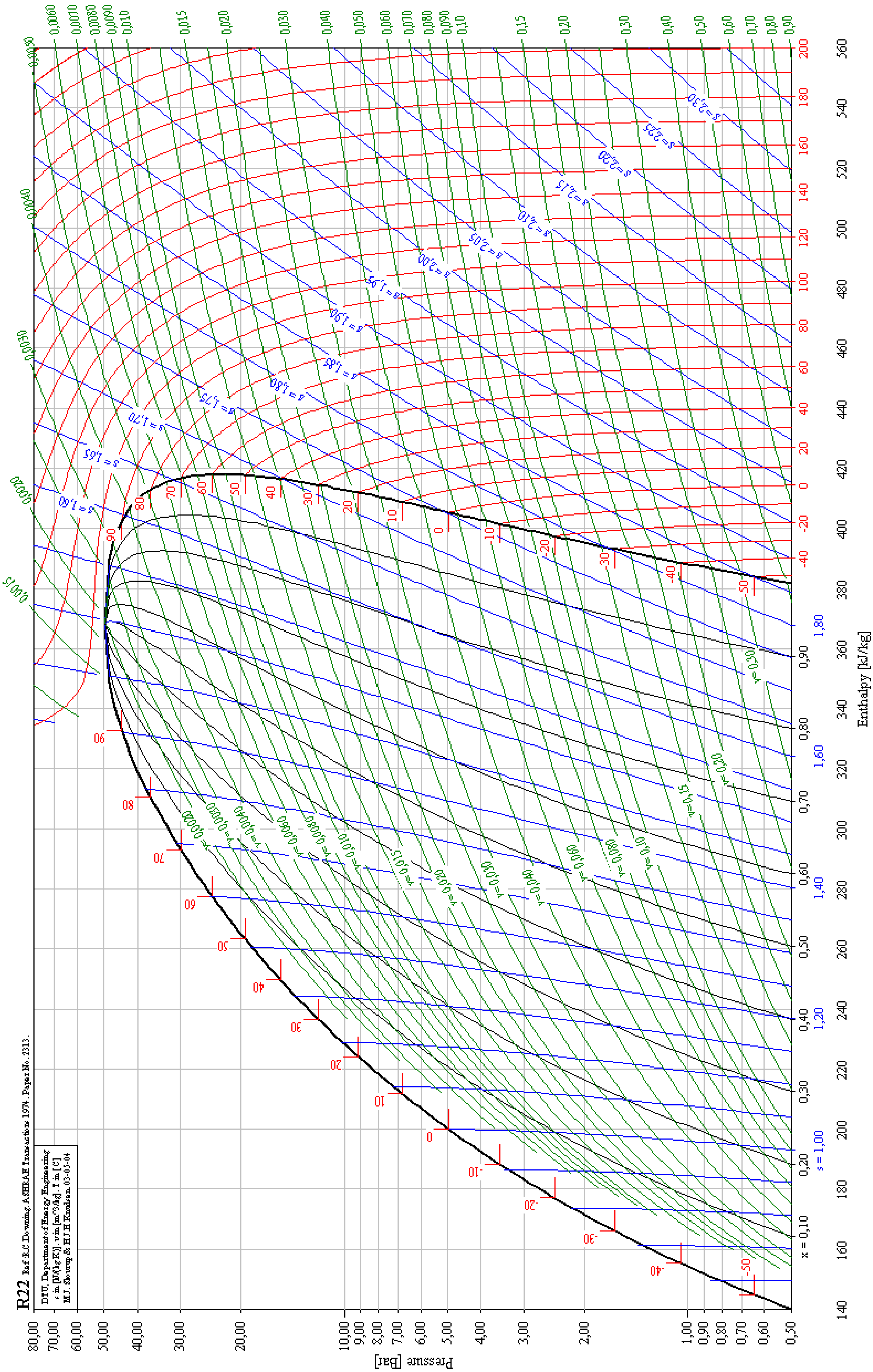


Figure 1 – Diagramme des frigoristes du R22. Le cadre en haut à gauche indique les grandeurs représentées et leur unité : « s in kJ/(kgK), T in °C, v in $\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{kg}^{-1}$ »

Deuxième réaction (totale et rapide) :

$$\begin{array}{r} \mathrm{I_2} + 2\,e^- = 2\,\mathrm{I^-} \\ 2\,\mathrm{S_2O_3^{2-}} = \mathrm{S_4O_6^{2-}} + 2\,e^- \\ \hline \mathrm{I_2} + 2\,\mathrm{S_2O_3^{2-}} = 2\,\mathrm{I^-} + \mathrm{S_4O_6^{2-}} \end{array}$$

La première réaction permet de former une quantité de matière n_f de diiode, dont on voit directement sur l'équation bilan qu'elle est égale à la quantité de matière initiale CV en ions ClO$^-$. La deuxième réaction permet de déterminer cette quantité de matière n_f : à l'équivalence,

$$\begin{cases} n_f - \xi_E = 0 \\ C_0V_E - 2\xi_E = 0 \end{cases} \qquad \text{d'où} \qquad n_f = \frac{C_0V_E}{2}$$

d'où on déduit finalement

$$C = \frac{V_E}{2V} C_0 \,.$$

R8.3 - On fait réagir un volume V d'une solution de glucose (réducteur noté symboliquement R−CHO du couple R−COO$^-$/R−CHO) de concentration C inconnue avec une quantité de matière connue n_0 de diiode, supposé en excès. On dose ensuite le diiode restant par une solution de thiosulfate de sodium (couple $\mathrm{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}}$) de concentration C_0. Écrire les équations des deux réactions mises en jeu, puis exprimer la concentration C en fonction du volume équivalent V_E.

Première réaction (totale mais lente) :

$$\begin{array}{r} R\mathrm{-CHO} + \mathrm{H_2O} = R\mathrm{-COO^-} + 3\,\mathrm{H^+} + 2e^- \\ \mathrm{I_2} + 2e^- = 2\,\mathrm{I^-} \\ \hline \mathrm{I_2} + R\mathrm{-CHO} + \mathrm{H_2O} = 2\,\mathrm{I^-} + R\mathrm{-COO^-} + 3\,\mathrm{H^+} \end{array}$$

Deuxième réaction (totale et rapide) :

$$\begin{array}{r} \mathrm{I_2} + 2\,e^- = 2\,\mathrm{I^-} \\ 2\,\mathrm{S_2O_3^{2-}} = \mathrm{S_4O_6^{2-}} + 2\,e^- \\ \hline \mathrm{I_2} + 2\,\mathrm{S_2O_3^{2-}} = 2\,\mathrm{I^-} + \mathrm{S_4O_6^{2-}} \end{array}$$

À la fin de la première réaction, il reste une quantité de matière de diiode n_r dont un bilan de matière montre qu'elle vaut $n_r = n_0 - CV$. La deuxième réaction permet de déterminer cette quantité de matière n_r : à l'équivalence,

$$\begin{cases} n_r - \xi_E = 0 \\ C_0V_E - 2\xi_E = 0 \end{cases} \qquad \text{d'où} \qquad n_r = \frac{C_0V_E}{2}$$

d'où on déduit finalement

$$C = \frac{1}{V}\left(n_0 - \frac{C_0V_E}{2}\right) .$$

Et après ?

- ▷ Chapitre 17 : Thermodynamique industrielle ;
- ▷ Chapitre 18 : Ondes électromagnétiques dans le vide ;
- ▷ Révisions R8 : Dosages.