

Corrigé - e3a 2000 MP II

Chimie: Oxydation de l'argent

1. Règle de Gibbs : variance de (1) : $v = (3 - 1) + 2 - 3 = 1$

2.a) « constante d'équilibre » d'un équilibre est la valeur de la fonction des activités à l'équilibre.

Loi d'action de masse implique : $D_r G_0 = - RT \ln K$. C'est une grandeur sans dimension .

A T_1 on trouve : $K_1 = \exp\left(-\frac{A - BT_1}{RT_1}\right) = 0,84$

2.b) La relation de Gibbs-Helmholtz donne : $D_r H^0(T) = -T^2 \frac{\mathbb{I}[D_r \frac{G^0}{T}]}{\mathbb{I}T} = -T^2 \frac{\mathbb{I}[\frac{A}{T} - B]}{\mathbb{I}T} = A$

Puis la relation de définition de l'enthalpie libre donne : $D_r S^0(T) = \frac{D_r H^0 - D_r G^0}{T} = B$

L'enthalpie de réaction est positive la réaction est endothermique.

L'entropie de réaction peut être prévue positive, car l'évolution générant un gaz à partir d'un solide il y a augmentation du désordre microscopique.

3.a) L'affinité chimique est donnée par : $A = -D_r G_0 - RT \ln F$, où Φ désigne la fonction des activités. Soit

$A(T_0) = -A + BT_0 - \mathbb{E}RT_0 \ln \frac{P_{O_2}}{P^0} = -8093 \text{ J.mol}^{-1}$

La réaction ne se fait donc pas dans le sens proposé. C'est en fait l'oxydation de l'argent qui se produit et c'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'astiquer régulièrement l'argent oxydé par l'air ?

3.b) La réaction est possible si $T > T_2$ tel que : $A - BT_2 - \mathbb{E}RT_2 \ln \frac{P_{O_2}}{P^0} = 0$, soit $T_2 = 416 \text{ K}$

4.	$\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$	=	$2\text{Ag}_{(s)}$	$\frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$	Gaz	L'équilibre étant assuré, on doit vérifier :
	$n_0 = 0,1 \text{ mol}$		0	0		$K(T_1) = \left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)^{\frac{1}{2}} = 0,84 \Rightarrow P_{O_2} = 0,70.10^5 \text{ Pa}$
	$n_0 - \xi$		2ξ	$\frac{1}{2}\xi$	$\frac{1}{2}\xi$	alors la loi de gaz parfaits donne $\frac{P_{O_2}V_0}{RT_1} = \xi$ soit $\xi = 9,5.10^{-3} \text{ mol}$.

5.a) La température étant fixée à T_1 , la pression d'équilibre est toujours $P_{O_2} = P^0.K^2$.

D'autre part la valeur maximale de ξ est n_0 , le volume

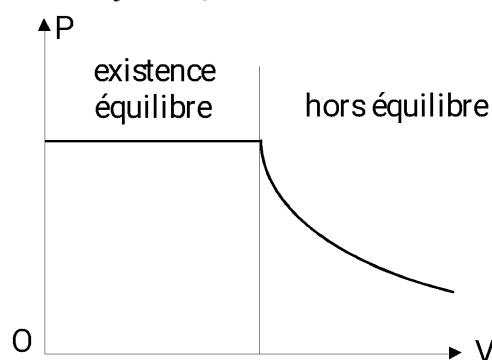
correspondant est alors : $V_1 = \mathbb{E}n_0 \frac{RT_1}{P^0 K^2}$

L'application numérique fournit $V_1 = 2,65.10^{-3} \text{ m}^3$.

5.b) Pour $V < V_1$ la pression est constante (0,70 Bar)

Pour $V > V_1$ la pression est donnée par la loi des gaz

parfaits. $P = \mathbb{E}n_0 \frac{RT_1}{V}$



6.a) La réaction (1) est endothermique. Dans l'hypothèse adiabatique, elle ne peut se nourrir qu'en abaissant la température des composés. Donc T_3 inférieure à T_1 .

6.b) Le premier principe impose d'avoir $\Delta U = W + Q = 0 + 0 = 0$.

6.c) L'enthalpie est une fonction d'état, ses variations sont indépendantes du chemin envisagé.

On a donc $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = n_0 C_f(T_3 - T_1) + \xi \cdot \Delta_f H^0(T_3)$.

6.d) Puisque $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = 0 + \frac{1}{2} \xi RT_3 \Rightarrow \frac{1}{2} \xi RT_3 = n_0 C_f(T_3 - T_1) + \xi \cdot \Delta_f H^0(T_3)$.

6.e) Pour $\xi = 9,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$, le calcul donne $T_3 = 410,9 \text{ K}$.

corrigé - e3a 2000 MP II

Physique : Traitement thermique de cartes électroniques

I. Préliminaires : la conduction thermique

I.1. Conduction thermique unidimensionnelle

I.1.a) Par définition du flux thermique et avec la loi de Fourier: $P_{th} = j_{th} \cdot A = -\lambda \cdot A \frac{\nabla T}{\nabla x}$

I.1.b) Les transformations se font à pression constante: $dH = (\rho A dx) c_p dT = (\rho A dx) c_p \frac{\nabla T}{\nabla t} dt$.

I.1.c) La variation d'enthalpie est égale à la chaleur reçue: $dH = dt [P_{th}(x,t) - P_{th}(x+dx,t)] = \lambda \cdot A \frac{\nabla^2 T}{\nabla x^2} dx \cdot dt$

Ce qui conduit à l'équation différentielle $\lambda \frac{\nabla^2 T}{\nabla x^2} = G_p \frac{\nabla T}{\nabla t}$ avec $\Gamma_p = \rho c_p$

Γ_p est la capacité thermique volumique du milieu. Elle s'exprime en $J \cdot K^{-1} \cdot m^{-3}$.

I.1.d) L'équation différentielle (1) n'est pas invariante par changement du signe du temps. C'est l'irréversibilité de la conduction thermique qui l'impose.

I.2. Conduction thermique unidimensionnelle en régime permanent

I.2.a) En régime permanent la loi de variation est une fonction affine: $T = (T_2 - T_1) \frac{x}{e} + T_1$

I.2.b) Puissance transférée de 1 vers 2: $P_{1 \rightarrow 2} = -\lambda \cdot S \frac{\nabla T}{\nabla x} = \lambda \cdot S \frac{T_1 - T_2}{e}$

I.2.c) Résistance thermique: $R_{th} = \frac{T_1 - T_2}{P_{th}} = \frac{e}{\lambda S}$ analogue à $R = \frac{l}{gS}$ en électricité.

I.2.d) On peut prévoir pour deux résistances en série: $R_{eq} = R_1 + R_2$

Et pour deux résistances en parallèle: $1/R_{eq} = 1/R_1 + 1/R_2$

Traitement thermique de cartes électroniques

II. Etude d'un milieu feuilleté - Approximation du milieu continu.

II.1.a) Résistance thermique d'un empilement: $R_1 = N \left(\frac{e_1}{\lambda_1 S} + \frac{e_2}{\lambda_2 S} \right) = \frac{e}{e_1 + e_2} \cdot \frac{1}{S} \left(\frac{e_1}{\lambda_1} + \frac{e_2}{\lambda_2} \right)$.

On identifie ce résultat avec: $R_1 = \frac{e}{\lambda S} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{e_1 + e_2} \left(\frac{e_1}{\lambda_1} + \frac{e_2}{\lambda_2} \right)$.

II.1.b) $\lambda_1 = \lambda_2 \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{\lambda_2}$ correct et si $e_1 \ll e_2$ (et si $\lambda_1 \gg \lambda_2$) $\Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{e_2} \frac{e_2}{\lambda_2} = \frac{1}{\lambda_2}$ correct.

II.2.a) Soient a et b les dimensions selon y et z des cartes et plaques: $S = a \cdot b$

$$\frac{1}{R_{//}} = N \left(\frac{\lambda_1 e_1 \cdot a}{b} + \frac{\lambda_2 e_2 \cdot a}{b} \right) = \frac{e}{e_1 + e_2} \cdot \frac{a}{b} (\lambda_1 e_1 + \lambda_2 e_2)$$

$$\text{Que l'on identifie à : } \frac{1}{R_{//}} = \frac{\lambda_{//} e \cdot a}{b} \Rightarrow \lambda_{//} = \frac{\lambda_1 e_1 + \lambda_2 e_2}{e_1 + e_2}$$

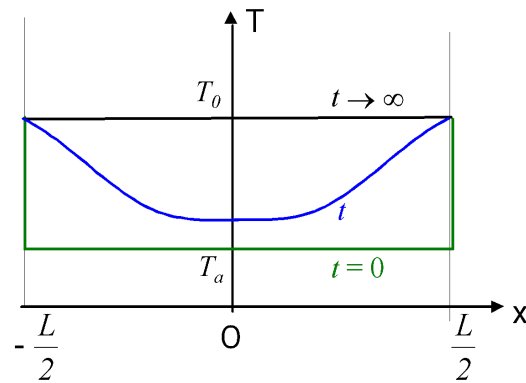
II.2.b) Si $\lambda_1 = \lambda_2 \Rightarrow \lambda_{//} = \lambda_1 = \lambda_2$ correct et si $e_1 \ll e_2$ (et si $\lambda_1 \gg \lambda_2$) $\Rightarrow \lambda_{//} = \lambda_2$ correct.

II.3) Pour le milieu Γ_p est défini par: $eSG_p = N(e_1 SG_{p1} + e_2 SG_{p2}) \Rightarrow G_p = \frac{e_1 G_{p1} + e_2 G_{p2}}{e_1 + e_2}$

II.4) A-N: $\lambda = 0,585 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\lambda_{//} = 6,15 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $G_p = 2,67 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$,

III Dynamique du chauffage des empilements.

III.1) La chaleur se propage symétriquement vers le centre. Les profils sont donc des courbes représentant des fonctions paires. Il n'y a pas non plus de points anguleux sauf sur les bords.



III.2) On cherche une combinaison de la forme

$$[T] = [\Gamma_p]^x \cdot [\lambda]^y \cdot [L]^z$$

Alors les dimensions conduisent à

$$[T] = [M]^{x+y} \cdot [K]^{-1}{}^{y+y} \cdot [L]^{y-x+z} \cdot [T^{-1}]^{2x+3y}$$

La solution du système est $x = 1$, $y = -1$, $z = 2$.

Soit $\tau = \Gamma_p (L)^2 / \lambda = 11313 \text{ s}$. τ est l'ordre de grandeur des durées significatives du problème.

III.3) L'équation $\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = G_p \frac{\partial T}{\partial t}$ devient $\lambda \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} = G_p \frac{\partial q}{\partial t}$ avec $\theta(\pm \frac{L}{2}, t) = 0$.

III.4a) Avec $\theta(x, t) = \text{nimpair} \sum_n f_n(t) \cos\left(\frac{np\pi x}{L}\right)$ les conditions aux limites sont vérifiées et l'équation devient : $\text{nimpair} \sum_n f_n''(t) \cos\left(\frac{np\pi x}{L}\right)$

En identifiant sur n il faut de plus vérifier pour $f_n(t)$: $\lambda \left(\frac{np}{L}\right)^2 f_n(t) = G_p f_n''(t)$

III.4.b) La solution est $f_n(t) = C \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right)$ avec $\tau_n = \frac{G_p}{\lambda} \left(\frac{L}{np}\right)^2 = \frac{t}{n^2 p^2}$

Ainsi $\tau_1 = 1146 \text{ s}$; $\tau_3 = 127 \text{ s}$; $\tau_5 = 45,8 \text{ s}$; ...

III.5) Les constantes de temps τ_n décroissent avec n , ce qui est à rapprocher du fait que les harmoniques de Fourier diminuent avec le rang.

III.6) Il faut résoudre : $\frac{4(T_0 - T_a)}{p} \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_1}\right) = 100 \frac{4(T_0 - T_a)}{3p} \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_3}\right)$

ou encore : $\exp\left(t_1 \left(\frac{1}{\tau_3} - \frac{1}{\tau_1}\right)\right) = \frac{100}{3}$ soit $t_1 \frac{8}{t} p^2 = \text{Ln}\left(\frac{100}{3}\right) \Rightarrow t_1 = 502 \text{ s}$.

III.7) t_d vérifie la l'équation : $-\frac{4(T_0 - T_a)}{p} \exp\left(-\frac{t_d}{\tau_1}\right) = T_d - T_0$

$$\Rightarrow t_d = t_1 \cdot \text{Ln} \frac{4(T_0 - T_a)}{p(T_0 - T_d)} = \frac{t}{p^2} \text{Ln} \frac{4(T_0 - T_a)}{p(T_0 - T_d)} = 2730 \text{ s}.$$

Puisque t_d environ égal à $20 \tau_3$, il est justifier de négliger le 3^{eme} harmonique.

IV. Influence des pertes par les faces latérales

IV.1) Mise en équation

IV.1.a) On a trouvé $\lambda = 0,585 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\lambda_{//} = 6,15 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, La chaleur s'écoule beaucoup plus facilement selon l'axe Ox que dans une direction perpendiculaire.

Donc un plan d'abscisse $x = \text{cte}$ peut être regardé comme isotherme.

IV.1.b) La variation d'enthalpie pendant dt est égale à la quantité de chaleur reçue :

$$dH = G_p a \cdot b \cdot dx \frac{\partial T}{\partial t} dt = -\lambda dt ab \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_x + \lambda dt ab \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x+dx} - h(T - T_a) dS dt$$

$$\text{Soit } G_p a \cdot b \cdot dx \frac{\partial T}{\partial t} dt = \lambda dt ab \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right) dx - h(T - T_a) 2(a + b) dx dt$$

$$\text{Soit effectivement } \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - K^2(T - T_a) = 0 \text{ en posant } K^2 = \frac{2h(a+b)}{\lambda ab}$$

IV.1.c) D'après l'équation différentielle K a les dimensions de l'inverse d'une longueur.

IV.2. Etude du régime permanent

$$\text{IV.2.a)} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - K^2(T - T_a) = 0 \Rightarrow \text{est } T^\infty(x) = T_a + C \exp(Kx) + D \exp(-Kx)$$

Compte tenu des conditions aux limites:

$$T^\infty(x) = T_a + (T_0 - T_a) \frac{\cosh(Kx)}{\cosh(\frac{KL}{2})}$$

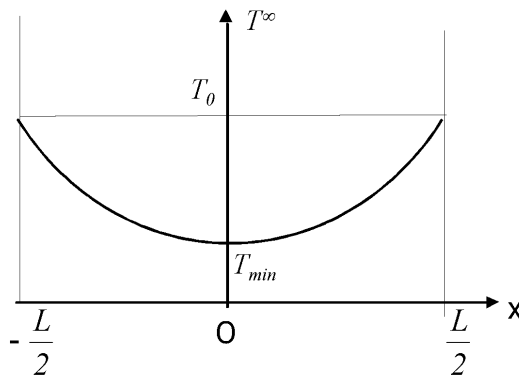
IV.2.b) La température minimale est en $x = 0$;

$$T_{\min} = T_a + \frac{(T_0 - T_a)}{\cosh(\frac{KL}{2})}$$

IV.2.c) Si l'on veut $T_{\min} > T_d$ il faut que

$$\frac{T_0 - T_a}{T_d - T_a} > \cosh(\frac{KL}{2}) \text{ or } K = \sqrt{\frac{2h(a+b)}{\lambda ab}}$$

$$\text{donc } L \sqrt{\frac{2h(a+b)}{\lambda ab}} < 2 \operatorname{Argch}\left(\frac{T_0 - T_a}{T_d - T_a}\right)$$



Il est nécessaire que $h < h_{\max}$, solution de l'équation $h_{\max} = \frac{2\lambda ab}{(a+b)L^2} \operatorname{Argch}^2\left(\frac{T_0 - T_a}{T_d - T_a}\right)$

IV.2.d) Pour rendre $h_{\max}$ maximum avec $A = a.b$ fixé il faut $(a+b)$ minimum soit $a = b$.

$$\text{Dans cette hypothèse } h_{\max} = \frac{\lambda A^{0.5}}{L^2} \operatorname{Argch}^2\left(\frac{T_0 - T_a}{T_d - T_a}\right)$$

Avec $L = 5 \text{ cm}$, $A = 0,02 \text{ m}^2$, $\lambda = 0,59 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ on trouve $h_{\max} = 8,7 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

IV.3. Régime transitoire

IV.3.a) Avec $x(x, t) = T(x, t) - T^\infty(x)$ l'équation devient $\frac{\partial^2 x}{\partial x^2} - K^2 x = \frac{G_p}{\lambda} \frac{\partial x}{\partial t}$

IV.3.b) *nimpair* $g_n(t) \cos\left(\frac{np\pi x}{L}\right)$

En identifiant pour chaque indice : $g_n(t) \left(\frac{np}{L}\right)^2 + K^2 g_n(t) = -\frac{G_p}{\lambda} g_n(t)$

La solution est $g_n(t) = C \cdot \exp\left(-\frac{t}{t'_n}\right)$ avec $t'_n = \frac{G_p}{\lambda} \frac{1}{\left(\frac{np}{L}\right)^2 + K^2}$ $t'_n = \frac{t_n}{1 + \left(\frac{KL}{np}\right)^2}$

IV.3.c) Avec $A = 0,02 \text{ m}^2$, $\lambda = 0,59 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $h = 5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1} \Rightarrow K = 15,5 \text{ m}^{-1}$.

Alors $t'_1 \gg 0$, $94t'_1 = 1077 \text{ s}$ les temps caractéristiques sont comparables. C'est encore plus vrai lorsque n augmente. Cela veut dire qu'il n'y a pas de fortes différences entre les fonctions $f_n(t)$ et $g_n(t)$. Ce qui est prévisible puisque les pertes thermiques sont assez faibles ($h < h_{\max}$).