

PHYSIQUE-CHIMIE RÉSOLUTION DE PROBLÈME

Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

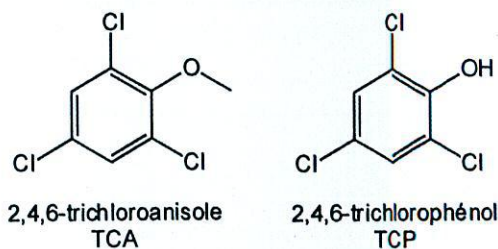
Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le chef de centre qui vérifiera et éventuellement remplacera son sujet.

Cette épreuve est constituée de deux parties indépendantes comprenant, chacune, des études indépendantes.

LE GOÛT DE BOUCHON

Le goût de bouchon est la hantise des amateurs de vin.

C'est la molécule de 2,4,6-trichloroanisole (TCA) qui est responsable la plupart du temps de ce goût de moisi qui rend le vin inconsommable.



Des études ont montré que le TCA est formé par biométhylation du 2,4,6-trichlorophénol (TCP) par des moisissures présentes dans le liège des bouchons.

Il a été mis en évidence deux voies principales de présence du TCP dans le vin et le bouchon :

- Le TCP est un fongicide utilisé sur l'écorce des arbres qui peut ensuite se retrouver dans le liège des bouchons.
- Le TCP peut être produit par chloration du phénol, lui-même synthétisé en milieu naturel à partir du glucose. L'agent chlorant peut avoir des origines diverses (pollution atmosphérique au dichlore, ion hypochlorite ClO⁻ provenant de l'eau de lavage des cuves...).

Dans la partie I, on étudiera quelques caractéristiques de la molécule de TCA, puis on s'intéressera à la biosynthèse du phénol à partir du glucose et à la cinétique de chloration de ce dernier en chlorophénol et enfin à la méthylation du TCP en TCA.

Une des techniques d'extraction du TCA des bouchons consiste à extraire la molécule à l'aide de dioxyde de carbone à l'état supercritique.

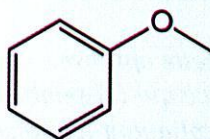
Dans la partie II, on étudiera les propriétés moléculaires du dioxyde de carbone ainsi que son comportement en tant que gaz parfait et fluide supercritique. Le problème se poursuivra par l'étude de la machine thermique produisant le dioxyde de carbone supercritique et l'étude des transferts thermiques lors de l'écoulement du fluide.

Partie I

La molécule de TCA : 2,4,6-trichloroanisole

Caractérisation des trichloroanisoles

La molécule d'anisole est la suivante :



anisole

1. Dans les trichloroanisoles, les atomes de chlore sont sur le cycle aromatique. Représenter la formule topologique des six isomères de position.
2. On souhaite caractériser sans ambiguïté, après extraction et purification, le TCA de ses isomères. Indiquer si la réalisation de spectres infrarouges le permet.
3. Les informations tirées du spectre RMN ^1H du TCA sont regroupées dans le tableau ci-dessous. Indiquer s'il est possible d'identifier sans ambiguïté le TCA de ses isomères.

δ (ppm)	intégration	multiplicité
3,76	3	singulet
7,53	2	singulet

Seuil de détection du TCA

On souhaite mettre en œuvre une technique de dosage du TCA afin de le détecter. Le seuil de perception du TCA varie de 1,5 à 8,0 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ suivant les individus.

4. Calculer un ordre de grandeur de la concentration molaire en TCA qu'il faut donc être capable de détecter.

Masses molaires :

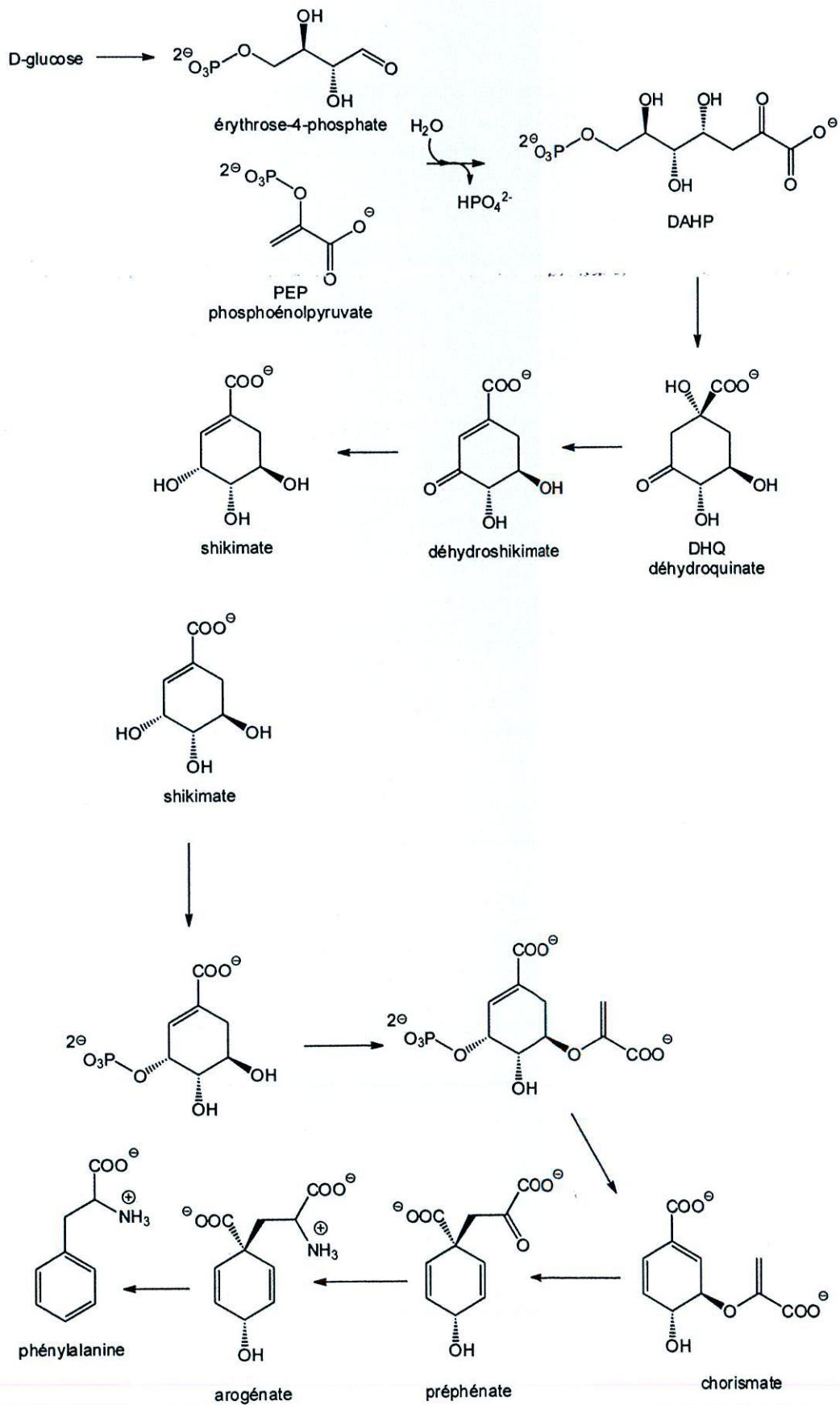
$$M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M(\text{C}) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

5. Donner une fourchette d'ordre de grandeur des concentrations accessibles par un dosage potentiométrique puis spectrophotométrique. Préciser s'ils sont adaptés pour le dosage du TCA.

Biosynthèse du phénol

Dans le milieu vivant, le précurseur du phénol est la phénylalanine.

Cet acide aminé est synthétisé à partir du glucose selon le schéma réactionnel suivant où sont portés les différents intermédiaires.



L'étape de formation du DAHP a comme précurseur le phosphoénolpyruvate PEP.

6. Préciser les valences du phosphore P ($Z = 15$) neutre. Écrire une formule développée du PEP. Indiquer ce que signifie le terme « phosphoénol » dans le nom du PEP.

7. On assimile le PEP à un ion énolate. Représenter cet ion et donner le mécanisme de formation du DAHP à partir de cet ion et de l'érythrose-4-phosphate.

Après une succession d'étapes, la cyclisation du DAHP donne le DHQ.

8. Représenter les deux conformères du DHQ en précisant celui qui est majoritaire.

Le DHQ subit une déshydratation pour donner le déhydroshikimate.

9. Indiquer le type de mécanisme (non demandé) auquel appartient cette réaction. Représenter l'autre régioisomère qui pourrait se former. Justifier l'obtention exclusive du déhydroshikimate.

L'étape suivante produit le shikimate.

10. Nommer les deux fonctions qui entrent en jeu dans cette étape. Proposer un réactif que peut utiliser le chimiste organicien pour réaliser cette étape. Proposer un mécanisme de cette réaction sur la propanone.

On réalise ensuite la phosphonation du shikimate.

11. Justifier que l'on puisse considérer que l'ATP (noté ADP-O-PO_3^{2-}) a une réactivité similaire à celle d'un ester. En notant le shikimate R-OH , proposer un mécanisme pour cette étape.

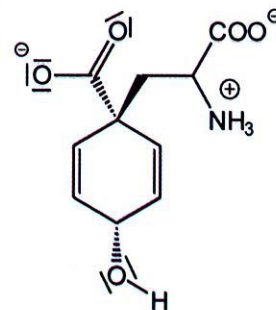
Après réaction avec le PEP, on réalise une élimination sur le produit obtenu pour former le chorismate.

12. PO_4^{3-} est un excellent nucléofuge. Proposer un mécanisme de type E_1 pour permettre la formation du chorismate.

Les deux étapes suivantes permettent la formation de l'arogénate qui donne la phénylalanine.

13. Écrire le bilan équilibré de l'étape de formation de la phénylalanine.

14. Il est possible de concevoir un mécanisme concerté en une étape. Recopier la formule ci-contre en complétant avec les flèches de déplacement des doublets électroniques.



15. La phénylalanine obtenue est de configuration S. L'écrire en représentation de Cram.

Étude de documents : Cinétique et mécanisme de chloration du phénol

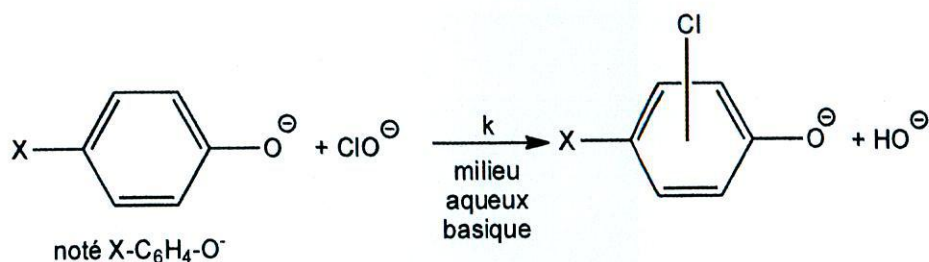
Le phénol peut être transformé en chlorophénol sous l'action de l'ion hypochlorite ClO^- (Marie-Lise BONNET, Produits alcalin-chlorés : bien rincer après usage, Guide de la vinification rhodanienne, pp. 38-39).

Une publication s'est intéressée à la cinétique de cette réaction sur le phénol et certains de ses dérivés :

B T GOWDA and M C MARY, Kinetics and mechanism of chlorination of phenol and substituted phenols by sodium hypochlorite in aqueous alkaline medium, *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 40A, november 2001, pp.1196-1202.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les documents suivants :

Document n°1 : Principe de l'étude



On cherche à exprimer la vitesse de la réaction v sous la forme : $v = k \cdot [\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-O}^-]^p \cdot [\text{ClO}^-]^q \cdot [\text{HO}^-]^r$
Les auteurs proposent $k_{\text{obs}} = k \cdot [\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-O}^-]^p \cdot [\text{HO}^-]^r$ et font l'hypothèse que $q = 1$, pour obtenir $v = k_{\text{obs}} \cdot [\text{ClO}^-]$.

La réaction est menée sur divers substrats $\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ dans différentes conditions de température et de concentrations initiales en réactif.

La réaction est suivie au cours du temps par dosage redox de l'ion hypochlorite ClO^- par l'ion thiosulfate.

Le traitement du suivi de $[\text{ClO}^-]$ en fonction du temps permet d'accéder à k_{obs} .

Document n°2 : Pseudo-constantes du 1^{er} ordre (k_{obs}) pour la chloration du phénol (X est H) et de dérivés du phénol par ClO^- en milieu aqueux basique.

$$[\text{OH}^-]_{\text{eff}} = [\text{OH}^-]_{\text{total}} - [\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-OH}]_0$$

$10^3 \times [\text{NaCl}]_0$ (mol·L ⁻¹)	$10^2 \times [\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-OH}]_0$ (mol·L ⁻¹)	$10^2 \times [\text{OH}^-]_{\text{eff}}$ (mol·L ⁻¹)	$10^4 \times k_{\text{obs}}$ (s ⁻¹) pour X-C ₆ H ₄ -OH, où X est :						
			H	2-CH ₃	2-Cl	2-COOH	3-CH ₃	3-Cl	3-COOH
			283 K	283 K	298 K	298 K	278 K	298 K	298 K
Effet de la variation de $[\text{NaCl}]_0$									
0,3	2,0	8,0	3,0	-	3,0	-	-	10,1	-
0,5	2,0	8,0	3,1	13,1	3,1	7,1	23,0	9,2	9,9
1,0	2,0	8,0	3,1	130,0	2,9	7,1	24,0	9,5	9,8
2,0	2,0	8,0	3,2	13,2	2,8	6,8	23,0	9,8	8,9
3,0	2,0	8,0	3,2	13,3	2,9	6,7	21,1	10,6	8,9
Effet de la variation de $[\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-OH}]_0$									
1,0	0,5	8,0	0,7	3,8	0,7	1,7	6,2	2,3	2,3
1,0	1,0	8,0	1,6	7,6	1,4	3,4	12,4	4,5	4,4
1,0	2,0	8,0	3,1	13,0	2,8	7,1	25,0	9,5	9,8
1,0	3,0	8,0	5,0	21,3	4,0	10,5	35,3	12,9	13,6
1,0	5,0	8,0	8,0	34,2	7,8	17,7	60,8	25,0	24,9
Effet de la variation de $[\text{OH}^-]_{\text{eff}}$									
1,0	2,0	1,0	25,0	-	25,5	-	-	-	-
1,0	2,0	2,0	-	-	11,1	10,3	-	38,9	41,5
1,0	2,0	3,0	8,3	32,6	7,5	-	67,8	31,0	-
1,0	2,0	5,0	4,6	18,2	4,4	8,0	40,3	15,7	15,7
1,0	2,0	8,0	3,0	13,0	2,9	7,1	25,0	9,6	9,8
1,0	2,0	10,0	2,4	-	2,3	-	-	7,5	-
1,0	2,0	20,0	-	5,3	1,1	5,5	10,9	4,1	3,8
1,0	2,0	30,0	-	3,4	-	-	-	-	-

Document n°3 : Correction de température

Pour des raisons pratiques, toutes les réactions n'ont pas pu être menées à la même température. Pour pouvoir comparer les constantes de vitesse, les auteurs proposent une formule permettant de calculer k à 298 K connaissant k_{obs} à T.

$$\log k = \log k_{\text{obs}} + \left(\frac{E_a}{2,303 \times R} \right) \times \left(\frac{298 - T}{298 \times T} \right)$$

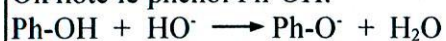
avec $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Document n°4 : Paramètres d'activation

	X-C ₆ H ₄ -OH, où X est :						
	H	2-CH ₃	2-Cl	2-COOH	3-CH ₃	3-Cl	3-COOH
E _a (kJ·mol ⁻¹)	73,0	78,5	80,5	64,1	91,3	80,8	76,5
log A	10,0	11,6	10,6	8,2	14,6	11,1	10,4
ΔH [#] (kJ·mol ⁻¹)	70,5	76,0	78,0	61,7	88,8	78,3	74,1
ΔS [#] (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	-62,5	-31,0	-51,0	-98,3	-25,5	-39,9	-53,8
ΔG [#] (kJ·mol ⁻¹)	89,2	85,2	93,2	90,9	81,2	90,2	90,2

Document n°5 : Proposition de mécanisme réactionnel

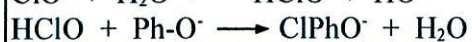
On note le phénol Ph-OH.



réaction totale et rapide



pré-équilibre rapide de constante thermodynamique K₁



étape lente de constante de vitesse k₂

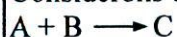
Document n°6 : Théorie du complexe activé

Adapté du texte disponible sur le site de l'Université en ligne.

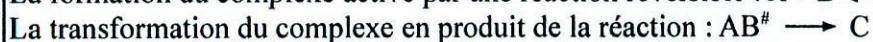
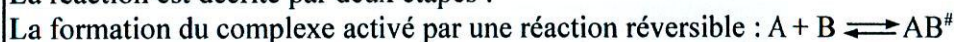
http://uel.unisciel.fr/chimie/cinet/cinet_ch05/co/apprendre_01_1.html

La théorie dite du "complexe activé", développée principalement par H. Eyring et M. Polanyi dans les années 1930 se place au départ dans le même cadre conceptuel que la théorie des collisions mais entre dans le détail des interactions entre les espèces réagissantes pour décrire la formation d'un complexe intermédiaire d'énergie élevée ou "complexe activé" lequel se décomposerait pour donner les produits de réaction.

Considérons une réaction élémentaire bimoléculaire entre réactifs A et B qui donne un produit C :



La réaction est décrite par deux étapes :



L'objectif est d'établir une expression de la vitesse de la réaction à partir de la connaissance de son mécanisme réactionnel. Du fait que cette expression ne fait pas intervenir de facteur empirique, on l'appelle souvent "vitesse absolue".

La vitesse de la réaction est égale à la vitesse de formation des produits, donc à la vitesse de transformation du complexe, soit : $v = k^\# \cdot [\text{AB}^\#]$ (k[#] étant assimilable au coefficient de vitesse de la réaction de décomposition du complexe activé en produits).

On peut montrer en faisant appel à des notions de mécanique statistique que la vitesse de la

réaction s'exprime par : $v = \frac{k_B \cdot T}{h} [\text{AB}^\#]$, avec k_B constante de Boltzmann (k_B = 1,381.10⁻²³ J.K⁻¹),

h constante de Planck (h = 6,626.10⁻³⁴ J.s) et T température absolue de réaction (en K).

Pour évaluer $[AB^\ddagger]$ on peut admettre qu'il s'établit un équilibre rapide entre les réactifs et le complexe activé, ce qui donne $K = \frac{[AB^\ddagger]}{[A].[B]}$.

La vitesse de la réaction peut donc s'écrire $v = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K^\ddagger \cdot [A].[B]$

La loi de vitesse est donc du second ordre (ordre 1 par rapport à chaque réactif) et son coefficient de vitesse k est égal à $k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K^\ddagger$.

La constante thermodynamique d'équilibre K^\ddagger est reliée à l'enthalpie libre standard ΔG^\ddagger de formation du complexe activé à partir des réactifs. On appelle $\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger = -R.T.\ln K^\ddagger$, l'enthalpie libre d'activation.

Le coefficient de vitesse $k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K^\ddagger$ s'écrit donc $k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger G}{R.T}\right)$.

16. Dans la publication originale, les auteurs précisent que le tracé de $\ln[ClO^-]$ en fonction du temps donne une droite sur plus de 75 % du domaine de temps du suivi de la réaction. Conclure quant aux informations qu'il est possible de tirer de ces résultats.

17. Expliquer comment il est possible d'accéder à la pseudo-constante k_{obs} .

18. Dédire des résultats expérimentaux les valeurs des ordres partiels p et r définis dans le document n°1.

19. Préciser si le mécanisme réactionnel proposé par les auteurs est en accord avec la loi cinétique établie précédemment.

20. Rappeler la loi d'Arrhénius et préciser, à 50 ans près, en quelle année Arrhénius l'a proposée. C'est une loi dite empirique, expliquer ce que cela signifie. Indiquer en quoi la théorie du complexe activé est supérieure à la loi d'Arrhénius.

21. Retrouver la formule proposée dans le document 3. Calculer la pseudo-constante de vitesse pour la chloration du phénol à 298 K dans le cas où $[X-C_6H_4-OH]_0 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[HO^\cdot]_{eff} = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En déduire la constante de vitesse k , à 298 K, présente dans l'expression générale de la loi de vitesse v donnée dans le document 1.

22. Les auteurs de la publication ont calculé des valeurs de l'enthalpie d'activation $\Delta^\ddagger H$ et de l'entropie d'activation $\Delta^\ddagger S$. Relier ses grandeurs à $\Delta^\ddagger G$. D'après le modèle du complexe activé, expliquer pourquoi $\Delta^\ddagger H$ est positif et $\Delta^\ddagger S$ négatif.

23. Le modèle du complexe activé s'applique à un acte élémentaire. Préciser ce que cela représente et indiquer si les auteurs sont rigoureux quand ils proposent des grandeurs d'activation (E_a , $\log A$, $\Delta^\ddagger G$, $\Delta^\ddagger H$ et $\Delta^\ddagger S$) pour la réaction étudiée.

24. Question ouverte : Méthylation du TCP

L'ultime étape de la formation du TCA est la méthylation du TCP par des moisissures contenues dans le bouchon.

En une quinzaine de ligne, développer comment le chimiste organicien pourrait réaliser la même synthèse. Préciser le choix des différents réactifs et expliquer le rôle des différentes étapes. Comparer les conditions de température, de pH entre la synthèse par voie naturelle et la synthèse du chimiste. Proposer une explication.

Partie II

Extraction du trichloroanisole par le dioxyde de carbone (CO₂) supercritique

Afin de se débarrasser du TCA, une technique consiste à l'extraire des bouchons par le dioxyde de carbone à l'état supercritique.

Du dioxyde de carbone gazeux est amené dans un état supercritique dans lequel on laisse les bouchons macérer afin que le dioxyde de carbone supercritique extraie le TCA. Après filtration, on recueille les bouchons propres. Le TCA est séparé du dioxyde de carbone supercritique en réalisant une détente du fluide qui repasse à l'état gazeux. Le dioxyde de carbone est ensuite recyclé.

La molécule de dioxyde de carbone

25. Écrire la formule de Lewis du dioxyde de carbone et prévoir sa géométrie à l'aide du modèle VSEPR.

Numéros atomiques : $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{O}) = 8$.

26. Indiquer comment évolue l'électronégativité dans une ligne de la classification périodique. Justifier si la molécule de dioxyde de carbone est polaire ou apolaire.

27. Expliquer pourquoi le dioxyde de carbone à l'état supercritique est un bon solvant d'extraction du TCA. Citer deux avantages qu'il présente par rapport à d'autres solvants d'extraction classique comme le diéthyléther (Et-O-Et) ou le dichlorométhane (CH₂Cl₂).

Pictogrammes représentés sur :

- une bouteille de diéthyléther :



- une bouteille de dichlorométhane :



Le dioxyde de carbone gazeux

Le dioxyde de carbone est un gaz dans les conditions usuelles de température et de pression. Le modèle le plus simple est celui du gaz parfait.

Données :

1 bar = 10⁵ Pa.

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

Le passage de la température absolue en kelvins (K) s'obtient en ajoutant 273,15 à la température exprimée dans l'échelle Celsius (°C).

28. Rappeler deux hypothèses, une microscopique et une macroscopique, du modèle du gaz parfait.

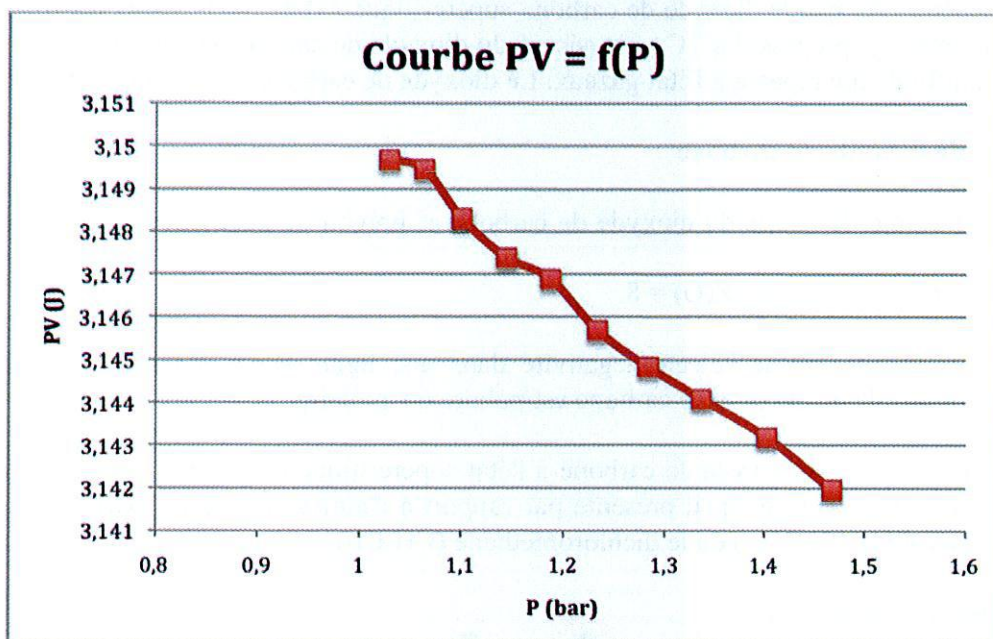
29. Donner l'équation d'état du gaz parfait reliant la pression P, le volume V et la température T et d'autres grandeurs à définir ainsi que leurs unités.

30. Pour tester le modèle du gaz parfait sur le dioxyde de carbone, on réalise une série de mesures expérimentales de compressibilité isotherme d'une quantité n de moles de dioxyde de carbone, enfermée dans un tube en verre pyrex thermostaté autour de la pression et de la température ambiantes.

Le volume V du gaz en cm³ et sa pression P en bar sont mesurées à la température de 19,9°C et rassemblées dans le tableau ci-dessous.

V (cm ³)	30,6	29,6	28,6	27,5	26,5	25,5	24,5	23,5	22,4	21,4
P (bar)	1,0293	1,0640	1,1008	1,1445	1,1875	1,2336	1,2836	1,3379	1,4032	1,4682

On trace le graphe PV (en J) en fonction de P (en bar).



Indiquer si on peut considérer le dioxyde de carbone comme un gaz parfait dans les conditions de l'expérience.

31. La mesure de la pression est réalisée avec un manomètre conduisant à une précision de 0,02 % de la mesure.

La mesure du volume dans le tube en verre est affectée d'une incertitude de 0,1 % du volume mesuré qui prend en compte la classe de l'appareil et l'incertitude de lecture.

En exprimant l'incertitude sur le produit PV par la loi des incertitudes composées, montrer que l'incertitude sur la pression peut être négligée.

Pour une grandeur Y (dont l'estimation est notée y et l'incertitude Δy) calculée en faisant le produit des grandeurs mesurées X_1 et X_2 indépendantes (dont l'estimation est notée x_1 et x_2 et l'incertitude Δx_1 et Δx_2), on admettra les formules suivantes :

$$y = x_1 \times x_2 \quad \text{et} \quad \frac{\Delta y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\Delta x_1}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta x_2}{x_2}\right)^2}.$$

32. Tracer les barres d'incertitude autour des deux points extrêmes de la courbe pour prendre en compte les incertitudes sur les mesures et donner l'encadrement des valeurs possibles de la pente de cette droite.

33. Dans le diagramme d'Amagat, on porte le produit PV en ordonnées et la pression P en abscisses. On souhaite modéliser le dioxyde de carbone, par l'équation d'état : $P.(V - n.b) = n.R.T$ où R est la constante molaire des gaz parfaits, n la quantité de matière, et b une constante caractéristique de ce gaz.

Tracer l'allure de quelques courbes isothermes (ensemble de points pour une valeur de T fixée) en coordonnées d'Amagat. Si on obtient de telles isothermes expérimentalement, en déduire comment obtenir la valeur de b.

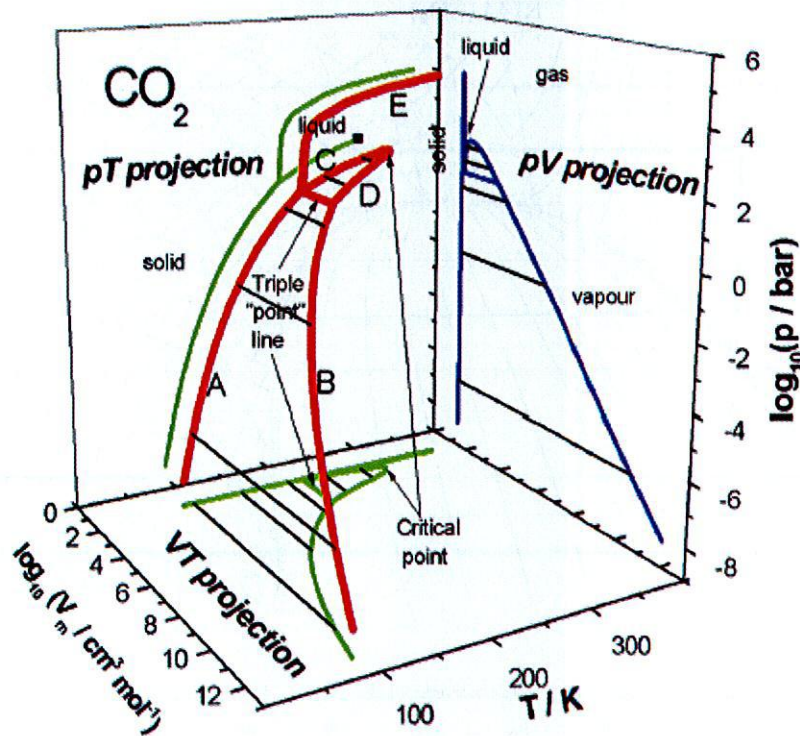
34. À l'aide de la courbe tracée à la question 30. et l'équation d'état de la question 33., déterminer la quantité de matière de dioxyde de carbone utilisée pour les mesures, ainsi que le coefficient b.

La droite de tendance qui approxime la courbe tracée a pour équation avec les unités choisies pour le graphique :

$$P.V = 3,1684 - 0,0182 \times P.$$

Les différents états physiques du dioxyde de carbone

Le diagramme d'état du dioxyde de carbone en coordonnées (P,V,T) est le suivant :



On trace usuellement le diagramme avec la pression en ordonnées et la température en abscisses.

35. À partir du diagramme complet, reproduire le diagramme Pression-Température du dioxyde de carbone en plaçant les états physiques Solide, Liquide et Gaz.

36. Préciser le nom du changement d'état qui fait passer de l'état solide à l'état gazeux.

37. Le point triple est un point remarquable de ce diagramme Pression-Température. Définir le point triple. Calculer la variance du système en ce point et l'interpréter.

38. Un autre point remarquable est le point critique, noté C. Ce point a pour coordonnées $T_C = 31,1 \text{ °C}$ et $P_C = 7,38 \text{ MPa}$. Indiquer la particularité du point critique.

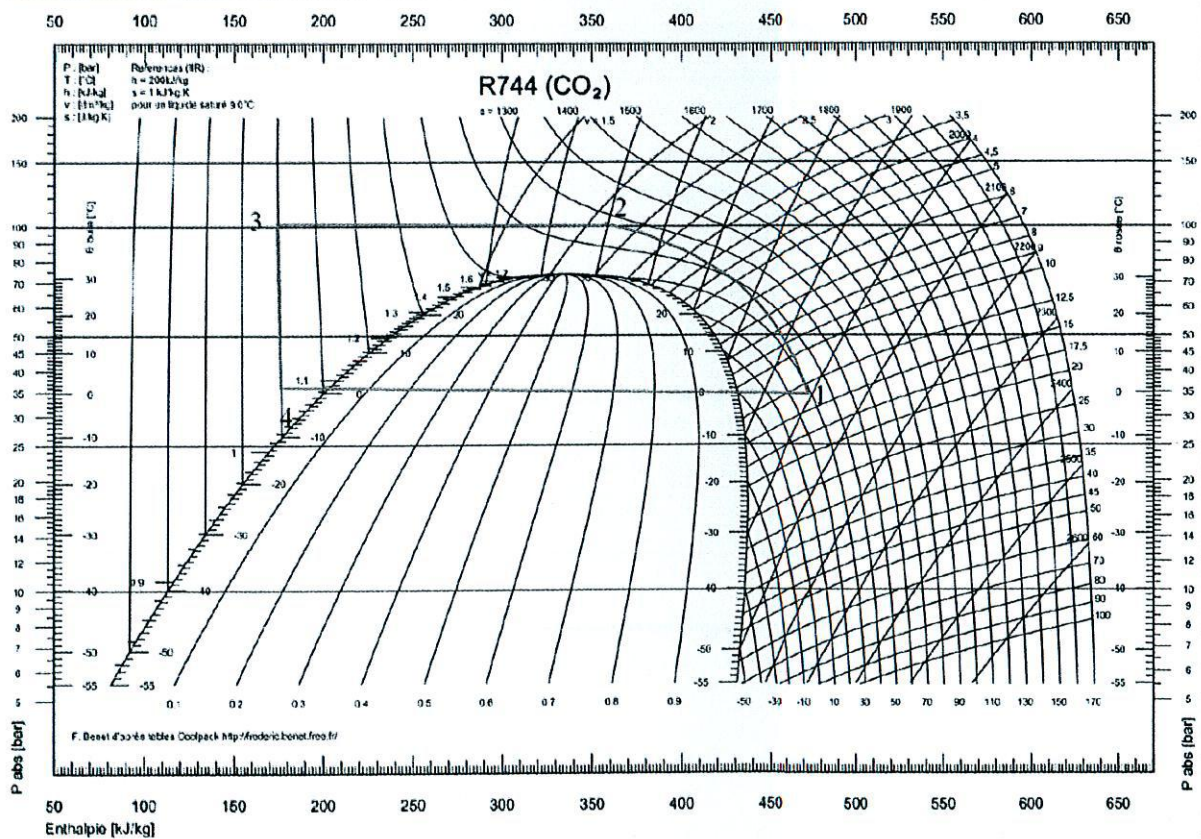
39. Au-delà de son point critique, le dioxyde de carbone entre dans une phase appelée supercritique. C'est une phase aussi dense qu'un liquide mais assurant des propriétés de transport (viscosité, diffusion) proches de celles d'un gaz.

Le dioxyde de carbone se place en tête des fluides supercritiques industriels. Citer quelques propriétés qui peuvent expliquer son intérêt pour l'industrie et l'environnement.

Le diagramme du dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone peut être utilisé comme fluide thermodynamique.

On représente le cycle d'une machine thermique ditherme sur le diagramme du dioxyde de carbone. Pour obtenir une efficacité importante le cycle recherché est le cycle 1-2-3-4-1 tracé sur le diagramme.



40. Cette machine fonctionne sous haute pression, en préciser la valeur.

41. Indiquer les valeurs de la température T_F de la source froide et de la température T_C de la source chaude pour cette machine.

42. Rappeler l'expression du premier principe de la thermodynamique pour un système en écoulement.

43. Calculer la valeur de l'échange thermique massique avec la source froide.

44. Définir l'efficacité d'une pompe à chaleur, exprimer sa valeur maximale en fonction des températures T_c et T_f .

Transfert thermique d'un écoulement de dioxyde de carbone supercritique

L'étude des pertes de pression et des transferts de chaleur lors du refroidissement du dioxyde de carbone supercritique est un élément indispensable au dimensionnement et à l'optimisation des machines utilisant ce fluide.

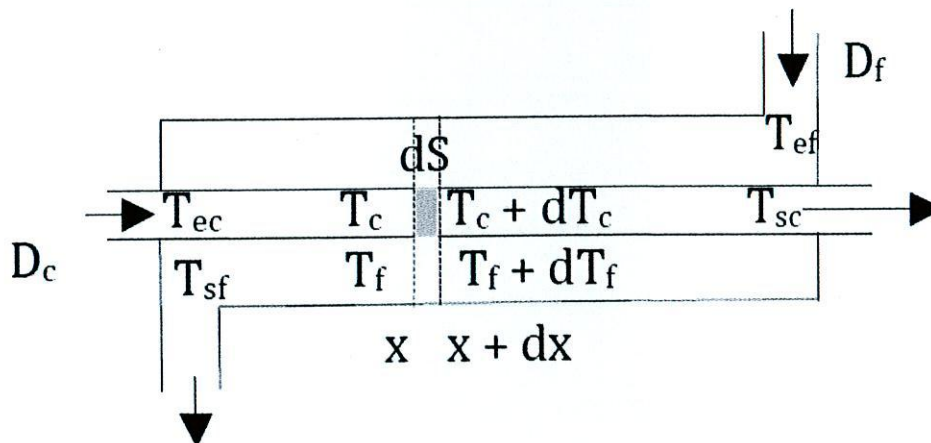
L'étude d'Arnaud BRUCH, André BONTEMPS, Stéphane COLASSON du CEA montre que le coefficient d'échange passe par un maximum au voisinage de la température critique, lié au pic de la capacité thermique à pression constante (C_p) à cette température.

Le coefficient d'échange de chaleur côté dioxyde de carbone, noté α est évalué à partir d'un coefficient d'échange global, noté h , calculé au moyen d'une méthode ΔT_{mi} classique entre l'eau de refroidissement et le dioxyde de carbone.

La section d'essais consiste en deux passes verticales de géométrie de type bi-tube coaxial. Dans chaque passe, le dioxyde de carbone circule dans un tube en cuivre non recuit de diamètre 6/8 mm et est refroidi par un écoulement annulaire à contre-courant d'eau industrielle circulant dans un tube en cuivre de diamètre 14/16 mm. Les températures du dioxyde de carbone et de l'eau de refroidissement sont mesurées en entrée et en sortie.

Le dioxyde de carbone chaud de température d'entrée T_{ec} qui circule dans le tube central avec un débit massique D_c est refroidi par l'eau avec le débit massique D_f .

On note c_c et c_f les capacités thermiques massiques du dioxyde de carbone et de l'eau. L'échange thermique se fait sur une longueur L et sur une surface d'échange commune S_e .



45. Écrire le bilan des chaleurs échangées par les deux fluides entre les entrées et les sorties en négligeant les pertes thermiques vers l'extérieur.

46. Écrire le bilan thermique sur une portion dS de surface d'échange où les températures des fluides « chaud » et « froid » varient de dT_c et dT_f respectivement.

47. En intégrant les équations différentielles précédentes après avoir écrit le bilan thermique entre l'entrée et l'abscisse x pour exprimer les températures $T_c(x)$ et $T_f(x)$, on montre que ce flux peut s'écrire $\Phi = h \cdot S_e \cdot \Delta T_{ml}$ où $\Delta T_{ml} = \frac{(T_{ec} - T_{ef}) - (T_{sc} - T_{sf})}{\ln \left(\frac{T_{ec} - T_{ef}}{T_{sc} - T_{sf}} \right)}$ est la moyenne logarithmique des écarts de

température des fluides.

Indiquer pourquoi cette relation permet de mesurer h dans cette étude.

48. $h \cdot S_e$ peut s'identifier comme la conductance thermique globale qui est l'inverse de la résistance thermique. Dans ce dispositif d'étude, indiquer si les résistances thermiques sont en série ou en parallèles. Justifier en précisant quels diamètres du cuivre seraient utiles pour cette conductance.

49. L'étude montre que α atteint la valeur maximale $\alpha = 6500$ S.I. pour une pression de 80 bars et un débit surfacique massique de $490 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. La viscosité dynamique du dioxyde de carbone dans ces conditions vaut $\mu = 7 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Préciser l'unité S.I. de α .

50. L'étude des écoulements dans les tubes montre que le coefficient d'échange passe par un minimum pour un régime thermique mixte intermédiaire entre la convection forcée et la convection naturelle. Dans ce régime la relaminarisation de l'écoulement conduit à une forte dégradation des échanges. Indiquer quel nombre est utilisé pour distinguer un écoulement laminaire d'un écoulement turbulent. Exprimer ce nombre pour le tube en cuivre de cette expérience.

FIN DE L'ÉPREUVE