

Alliance eau / glace dans un calorimètre

Q1- On étudie le système { calorimètre + eau liquide + glace } de transformation subit pour le système est adiabatique et isolé : la variation d'enthalpie du système est nulle.

Admisi : $\Delta H = 0$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{calo}} + \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{glace}} = 0$$

Trois hypothèses sont possibles :

- ① : toute la glace fond et on reste à l'état final pour $m_{\text{eau}} = m_1 + m_2 = 217 \text{ g}$ d'eau liquide à la température $T_0 > 0^\circ \text{C}$;
- ② : toute une partie de la glace fond, l'état final est constitué d'un mélange eau + glace à $T_0 = 0^\circ \text{C} \neq T_{\text{fus}}$;
- ③ : toute l'eau devient glace, il ne reste à l'état final que de la glace à $T_0 \leq 0^\circ \text{C}$.

Hypothèse ① : dans ce cas :

$$\begin{cases} \Delta H_{\text{calo}} = C (T_0 - T_1) \\ \Delta H_{\text{eau}} = m_1 c_e (T_0 - T_1) \\ \Delta H_{\text{glace}} = m_2 c_g (T_{\text{fus}} - T_1) + m_2 L_f + m_2 c_e (T_0 - T_{\text{fus}}) \end{cases}$$

avec $T_{\text{fus}} = 0^\circ \text{C}$ pour la fusion adiabatique.

Admisi :

$$(C + m_1 c_e) (T_0 - T_1) + m_2 c_g (T_{\text{fus}} - T_1) + m_2 L_f + m_2 c_e (T_0 - T_{\text{fus}}) = C (C + m_2 c_e + m_1 c_e) T_0 = (C + m_1 c_e) T_1 + m_2 c_g (T_2 - T_{\text{fus}}) - m_2 L_f + m_2 c_e T_{\text{fus}}$$

$$\Rightarrow T_0 = \frac{(C + m_2 c_e) T_1 + m_2 c_g T_2 - m_2 L_f + m_2 T_{\text{fus}} (c_e - c_g)}{C + (m_1 + m_2) c_e}$$

A.N.: $T_0 \approx 266,4 \text{ K}$ soit $T_0 \approx -6,6^\circ \text{C} < 0^\circ \text{C}$: la première hypothèse est donc fautive.

Hypothèse ② :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{calo}} &= C (T_{\text{fus}} - T_1) \\ \Delta H_{\text{eau}} &= m_1 c_e (T_{\text{fus}} - T_1) \\ \Delta H_{\text{glace}} &= m_2 c_g (T_{\text{fus}} - T_2) + m_2 L_f \end{aligned}$$

avec m_f la masse de glace fondue. Admisi :

$$(m_1 c_e + C) (T_{\text{fus}} - T_1) + m_2 c_g (T_{\text{fus}} - T_2) + m_2 L_f = 0$$

$$\Rightarrow m_f = - \frac{(m_1 c_e + C) (T_{\text{fus}} - T_1) + m_2 c_g (T_{\text{fus}} - T_2)}{L_f}$$

A.N.: $m_f \approx 17,2 \text{ g}$: ce résultat est possible. Récrit-

final serait donc un mélange { eau + glace } à 0°C , constitué de 217,1 g de glace et 217,8 g d'eau.

Hypothèse ③ :

$$\begin{cases} \Delta H_{\text{calo}} = C (T_0 - T_1) \\ \Delta H_{\text{eau}} = m_1 c_e (T_{\text{fus}} - T_1) + m_2 L_f + m_2 c_g (T_0 - T_{\text{fus}}) \\ \Delta H_{\text{glace}} = m_2 c_g (T_0 - T_2) \end{cases}$$

Ami, pour calculer :

$$T_0 = \frac{(m_1 c_e + C) T_1 + m_2 c_g T_0 + m_2 L_f + m_2 (c_g - c_e) T_{fus}}{C + (m_1 + m_2) c_g}$$

A.N.: $T_0 \approx 393 \text{ K soit } 120^\circ \text{C} > 0^\circ \text{C}$, ce qui est

incompatible avec l'hypothèse (3). Sans l'hypothèse (2) est ainsi vérifiée.

Q2- l'entropie étant une grandeur extensive, on peut

écrire : $\Delta S = \Delta S_{\text{eau}} + \Delta S_{\text{eau}} + \Delta S_{\text{glace}}$.

Dans le cadre de l'hypothèse (2) :

$$\begin{cases} \Delta S_{\text{eau}} = C_{\text{eau}} \ln \left(\frac{T_{\text{eau}}}{T_1} \right) \\ \Delta S_{\text{eau}} = m_1 c_e \ln \left(\frac{T_{\text{eau}}}{T_1} \right) \\ \Delta S_{\text{glace}} = m_2 c_g \ln \left(\frac{T_{\text{eau}}}{T_0} \right) + m_2 L_f \frac{1}{T_{\text{fus}}} \end{cases}$$

car la variation d'entropie de la glace à la fusion de la masse m_2

de glace est : $\Delta S_{\text{glace}} = m_2 L_f \frac{1}{T_{\text{fus}}}$

A.N.:

$$\Delta S = 180 \times \ln \left(\frac{273}{294} \right) + 0,2 \times 4185 \ln \left(\frac{273}{294} \right) + 72 \times 10^{-3} \times 2090 \ln \left(\frac{273}{294} \right) + 47,2 \times 10^{-3} \times \frac{333 \times 10^3}{273}$$

$\Rightarrow \Delta S \approx 2,1 \text{ J.K}^{-1} > 0$ comme attendu pour une fusion (augmentation de l'entropie).

Rendement d'un cycle

94- l'air étant assimilé à un gaz parfait :

$$P_0 V_0 = n R T_0$$

$$\Rightarrow n = \frac{P_0 V_0}{R T_0}$$

A.N.: $n = \frac{1,0 \times 10^5 \times 2,40 \times 10^{-3}}{8,31 \times 323} \approx 9,9 \times 10^{-2} \text{ mol}$

• Au point C : la transformation BC est isotherme :

$$T_C = T_B = 1431 \text{ K}$$

la transformation CD est adiabatique et réversible, donc selon

la loi de Laplace :

$$P_C^{1-\gamma} T_C^\gamma = P_D^{1-\gamma} T_D^\gamma$$

$$\Rightarrow P_C = P_D \left(\frac{T_D}{T_C} \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}$$

A.N.: $P_C = 1,0 \times \left(\frac{323}{1431} \right)^{-\frac{1,40}{0,40}} \approx 183 \text{ bar.}$

On en déduit $V_C = \frac{n R T_C}{P_C} \Rightarrow V_C \approx 5,19 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ soit } 5,19 \times 10^{-2} \text{ L}$

• la transformation DA est isobare : $T_A = T_D = 323 \text{ K.}$

• AB est adiabatique et réversible :

$$P_A^{1-\gamma} T_A^\gamma = P_B^{1-\gamma} T_B^\gamma$$

$$\Rightarrow P_A = P_B \left(\frac{T_B}{T_A} \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}$$

et aussi $T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \Rightarrow V_A = V_B \left(\frac{T_B}{T_A} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$

• la transformation BC étant isotherme, pour un gaz parfait :

$$P_{BC} = C (T_C - T_B) = 0$$

$$\text{On } P_{BC} = P_C + P_{BC} \Rightarrow P_{BC} = -P_C$$

$$\text{Or } W_{BC} = - \int_{V_B}^{V_C} P_{BC} dV = - n R T_B \ln \left(\frac{V_C}{V_B} \right)$$

Chimie : $n R T_B \ln \left(\frac{V_C}{V_B} \right) = Q_{BC} \Rightarrow V_B = V_C e^{-\frac{Q_{BC}}{n R T_B}}$

A.N.: $V_B = 1,79 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ soit } 1,79 \times 10^{-2} \text{ L.}$

On en déduit $V_A = V_B \left(\frac{T_B}{T_A} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \Rightarrow V_A \approx 0,74 \text{ L.}$

• De plus : $P_B = \frac{n R T_B}{V_B} \Rightarrow P_B \approx 591 \text{ bar}$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_B = \frac{n R T_B}{V_B} \Rightarrow P_B \approx 591 \text{ bar} \\ P_A = \frac{n R T_A}{V_A} \Rightarrow P_A \approx 3,23 \text{ bar.} \end{array} \right.$$

Interception des floes

Q2- Une machine frigorifique contient un fluide réfrigérant qui reçoit de l'énergie mécanique de la part d'un compresseur et de l'énergie thermique en provenance d'une source froide de température T_f , et dégage de l'énergie thermique vers une source chaude de température T_c .

• Efficacité : $e = \frac{Q_F}{W} \Rightarrow e = -\frac{1}{1 + \frac{Q_c}{Q_F}}$ car $W = Q_F + Q_c = 0$ (Cycle réversible)

On $\Delta S_{\text{cycle}} = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_F}{T_f} + \frac{S_{\text{irr}}}{T_0} \Rightarrow \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_F}{T_f} \leq 0$.

Ainsi : $\frac{Q_c}{Q_F} \leq -\frac{T_c}{T_f} \Rightarrow e \leq -\frac{1}{1 - \frac{T_c}{T_f}} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$

Au maximum (cycle réversible, $S_{\text{irr}} = 0$) : $e_{\text{max}} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$

Pour un congélateur usuel, $e(e_{\text{max}}) \approx 5$.

Q2- • la machine totale de réfrigération est donnée par l'équation :

180 L. Ça simplifie pour $0,7 \times 180 = 126$ L d'après tout occupés par les aliments.

• la congélateur consomme 210 kWh par an. Ça correspond

à une puissance $P_c = \frac{210 \times 10^3 \times 3600 \text{ (J)}}{365,25 \times 24 \times 3600 \text{ (s)}} \approx 24 \text{ W}$

• la puissance thermique échangée entre la floe et la source froide est telle que si l'alimentation était coupée (frigidarium) ;

où l'on assimile le volume V_a d'aliments à de la glace. (1^{er} principe appliqué au fluide entre 2 états)

On en fonctionnellement pourment :

Pratiquement $dT = P_{\text{refrig}} dt$

Le premier écart comparés par la puissance thermique échangée avec la floe. On en conclut :

$P_{\text{refrig}} = \rho V_a c \frac{dT}{dt}$ (1)

• la consommation du congélateur ne fait pas la différence.

On peut écrire : $e = \frac{Q_F}{W} = \frac{P_{\text{refrig}}}{P_c}$

$\Rightarrow P_{\text{refrig}} = e P_c$. Ainsi : $P_{\text{refrig}} \approx 5 \times 24 = 120 \text{ W}$.

Q3- à partir de (1) :

$T(1) - T(0) = \frac{e P_c}{\rho V_a c} (t - 0) = \frac{e P_c}{\rho V_a c}$

On trouve T_f tel que $T(T_f) - T(0) = +5 \text{ K}$ (prolong de -23°C à -28°C).

Ainsi : $5 = \frac{\rho V_a c}{e P_c} \times (T_f - T(0))$

A.N. : $P_c = \frac{10^3 \times 1065 \times 10^{-3} \times 2,1 \times 10^3}{120} \times 5$

$\Rightarrow P_c \approx 38,38 \text{ minutes}$ / ce qui est un ordre de grandeur acceptable.