

CALORIMÉTRIE, VARIATION D'ENTROPIE, ÉCHANGES DE CHALEUR

A.1. Le système thermodynamique est l'ensemble du calorimètre (avec ses accessoires) et de l'eau (liquide ou solide) qu'il contient. Il subit une transformation isobare (à la pression atmosphérique). Le premier principe peut s'écrire $H_F - H_1 = Q$ pour chaque transformation.

De $t = 0$ à $t = t_1$, $H_1 - H_0 = m_g \cdot L_F$ et $Q_{01} = P(t_1 - t_0)$.

De $t = t_1$ à $t = t_2$, $H_2 - H_1 = (\mu + M) J (T_{VAP} - T_{FUS})$ et $Q_{12} = P(t_2 - t_1)$

On en déduit
$$L_F = \frac{(\mu + M) J (T_{VAP} - T_{FUS})}{m_g} \cdot \frac{(t_1 - t_0)}{(t_2 - t_1)}.$$

A.2. De t_2 à t_3 , $H_3 - H_2 = \frac{M}{2} \cdot L_{VAP}$ et $Q_{23} = P(t_3 - t_2)$.

Comme $P = \frac{(\mu + M) J (T_{VAP} - T_{FUS})}{(t_2 - t_1)}$, on obtient
$$L_V = \frac{2(\mu + M) J (T_{VAP} - T_{FUS})}{M} \cdot \frac{(t_3 - t_2)}{(t_2 - t_1)}$$

A.N. $L_F = \frac{(200 \cdot 10^{-3} + 1) 4180 (100 - 0)}{100 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{(2)}{(30)} = \underline{334,4 \text{ kJ.kg}^{-1}};$

$L_V = \frac{2 (200 \cdot 10^{-3} + 1) 4180 (100 - 0)}{1} \cdot \frac{(67,5)}{(30)} = \underline{2 257,2 \text{ kJ.kg}^{-1}};$

$P = \frac{(200 \cdot 10^{-3} + 1) 4180 (100 - 0)}{(30 \cdot 60)} = \underline{278,7 \text{ W}}.$

B.1. Le système S constitué des deux objets est isolé donc $\Delta H = 0$. Pour chaque objet de capacité calorifique C_P , $\Delta H_1 = C_P(T_F - T_1)$ et $\Delta H_2 = C_P(T_F - T_2)$. Comme $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$, on obtient $C_P(2 T_F - T_1 - T_2) = 0$ d'où
$$T_F = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

B.2. Le passage de l'état final (les deux objets à T_F) à l'état initial (les deux objets à des températures différentes) n'est pas possible spontanément: la transformation est donc irréversible.

B.3. L'entropie est extensive donc $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ avec les notations précédentes. On connaît l'état initial et l'état final de chaque objet. L'entropie est une fonction d'état donc on peut envisager une transformation qui n'est pas la transformation réelle entre ces deux états.

On la choisit réversible pour pouvoir écrire $\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_F} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_F} \frac{dH}{T} = \int_{T_1}^{T_F} C_P \frac{dT}{T} = C_P \ln\left(\frac{T_F}{T_1}\right).$

De même, $\Delta S_2 = C_P \ln\left(\frac{T_F}{T_2}\right)$ d'où
$$\Delta S = C_P \ln\left(\frac{T_F^2}{T_1 \cdot T_2}\right).$$

B.4. On a $T_F^2 = \frac{1}{4}(T_1^2 + T_2^2 + 2T_1 \cdot T_2)$. Or $(T_1 - T_2)^2 > 0$ soit $(T_1^2 + T_2^2 - 2T_1 \cdot T_2) > 0$. On en déduit $T_F^2 > T_1 \cdot T_2$ donc $\Delta S > 0$. Le système des deux objets étant isolé, son entropie ne peut qu'augmenter.

C.1. Comme ci-dessus, on imagine une transformation réversible entre l'état initial de la source chaude (T_0) et son état final (T_C) donc, puisque J ne dépend pas de T

$$\Delta S_C = \int_{T_0}^{T_C} \frac{\delta Q_C}{T} = \int_{T_0}^{T_C} \frac{dH_C}{T} = \int_{T_0}^{T_C} M.J \frac{dT}{T} = M.J \ln\left(\frac{T_C}{T_0}\right)$$

$$\text{et de même } \Delta S_F = \int_{T_0}^{T_F} \frac{\delta Q_F}{T} = \int_{T_0}^{T_F} \frac{dH_F}{T} = \int_{T_0}^{T_F} M.J \frac{dT}{T} = M.J \ln\left(\frac{T_F}{T_0}\right).$$

Pour l'ensemble des deux sources $\Delta S = M.J \ln\left(\frac{T_C \cdot T_F}{T_0^2}\right)$.

C.2. On a $\Delta S = 0$ si $T_F \cdot T_C = T_0^2$.

C.3. Notons $T_F = T_0 - \Delta T$ avec $\Delta T > 0$. Alors $T_C = \frac{T_0^2}{T_0 \left(1 - \frac{\Delta T}{T_0}\right)}$ que l'on développe au

deuxième ordre en $T_C = T_0 \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0} + \left(\frac{\Delta T}{T_0}\right)^2 + \dots\right)$.

C.4. $T_M = \frac{T_C + T_F}{2} = \frac{1}{2} \left(T_0 + \Delta T + T_0 \left(\frac{\Delta T}{T_0}\right)^2 + \dots + T_0 - \Delta T \right) = T_0 \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T}{T_0}\right)^2 + \dots\right)$ donc

$$\Delta T_M = T_M - T_0 = \frac{\Delta T^2}{2T_0}$$

C.5. On constate que la température moyenne augmente c'est-à-dire que T_C augmente plus que T_F ne diminue au cours du fonctionnement de la pompe. Le premier principe appliqué au fluide sur un cycle montre que la chaleur reçue par la source chaude et la somme de la chaleur fournie par la source froide et du travail fourni au fluide par le moteur. Comme les capacités thermiques des deux sources sont les mêmes, on aura $T_C - T_0 > T_0 - T_F$.

C.6. Par définition, l'efficacité d'une pompe à chaleur s'écrit $\varepsilon = \frac{Q_C}{W}$ (Q_C est la chaleur reçue algébriquement par la source chaude et W le travail reçu par le fluide). Pendant la durée dt , le travail est $\delta W = P_0 dt$ et $\delta Q_C = \Lambda_C dT$ et comme ε est constant, on peut écrire $\delta Q_C = \varepsilon \delta W$. Comme $dT = \left(\frac{dT}{dt}\right) dt$, on obtient $\Lambda_C = \frac{\varepsilon P_0}{\left(\frac{dT}{dt}\right)}$.

A.N. $\Lambda_C = \frac{2,5 \cdot 400}{\left(\frac{2}{60}\right)} = 3 \times 10^4 \text{ J.K}^{-1}$.

C.7. $M = \frac{\Lambda_C}{J} = \frac{3 \cdot 10^4}{4180} = 7,2 \text{ kg}$.

D.1. La capacité thermique de l'évaporateur est Λ . Pendant le refroidissement, il échange P_A avec l'extérieur et P_F avec le fluide donc $(P_A + P_F) dt = \Lambda d\theta$. Comme $\frac{d\theta}{dt} = -a$, il reste $P_A + P_F = -a\Lambda$. Au cours du réchauffement, le bilan s'écrit $P_A + P_F + P_C = b\Lambda$;

Si la température ne varie pas pendant dT , alors $b = 0$ donc $P_C = -(P_A + P_F)$. C'est la valeur particulière P_E de P_C cherchée donc $P_E = -(P_A + P_F)$.

Si les relations entre puissances et pentes sont linéaires, c'est-à-dire si Λ ne dépend pas de T , on peut écrire $P_E = a \frac{-P_E + P_C}{b}$ d'où $P_E = \frac{a \cdot P_C}{a + b}$.

D.2. D'après ce qui précède, $\Lambda = \frac{P_E}{a}$.

$$\text{A.N. } P_E = \frac{0,16 \cdot 960}{0,16 + 0,08} = \underline{640 \text{ W}}; \quad \Lambda = \frac{640}{\left(\frac{0,16}{60}\right)} = \underline{2,4 \times 10^5 \text{ J.K}^{-1}}.$$

On définit le coefficient de performance de réfrigération par $C_F = \frac{-Q_F}{W}$ soit pendant dt , $-\delta Q_F = C_F \delta W$ ou encore $-\Lambda dT = C_F P_M dt$. Comme $\frac{d\theta}{dt} = -a$ pendant le refroidissement, il reste $C_F = \frac{\Lambda a}{P_M}$.

$$\text{A.N. } C_F = \frac{2,4 \cdot 10^5 \left(\frac{0,16}{60}\right)}{400} = \underline{1,6}.$$

D.3. Pendant dt , $dH = P_A dt$ avec $dH = \Lambda d\theta$ donc $\frac{d\theta}{dt} = \frac{B}{\Lambda}(T_A - \theta)$ dont la solution est $\theta(t) = T_A + A e^{-\frac{t}{\tau_R}}$ avec $\tau_R = \frac{\Lambda}{B}$.

D.4. En notant θ_0 la température en $t = 0$, instant d'arrêt de la machine, il vient $\theta(t) = T_A - (T_A - \theta_0)e^{-\frac{t}{\tau_R}}$.

D.5. La constante de temps du phénomène est $\tau_R = \frac{\Lambda}{B}$. La capacité thermique est proportionnelle au volume de l'évaporateur et B est proportionnel à la surface de contact avec l'extérieur (phénomène diffusio-convectif). On peut prévoir que τ_R est proportionnel à la longueur caractéristique de l'évaporateur.

Pour augmenter τ_R , il faut augmenter Λ en augmentant la masse et la capacité thermique massique du liquide et diminuer B en améliorant l'isolation thermique des parois de l'évaporateur.

D.6. La température minimum θ_M est atteinte lorsque $a = 0$. Alors $P_A + P_C = 0$ d'où

$$B(T_A - \theta_M) - F(\theta_M - T_{LV}) = 0 \text{ d'où } \theta_M = \frac{B \cdot T_A + F \cdot T_{LV}}{B + F}.$$

D.7. Dans la phase de fonctionnement du compresseur, le liquide de l'évaporateur échange P_C avec le fluide frigorigène et P_A avec l'extérieur. Donc, la chaleur reçue pendant dt s'écrit

$$\delta Q = B(T_A - \theta_M)dt - F(\theta_M - T_{LV})dt.$$

La variation d'enthalpie du liquide est $dH = \Lambda d\theta$. Le premier principe $dH = \delta Q$ conduit à l'équation différentielle $\frac{d\theta(t)}{dt} + \frac{F+B}{\Lambda}\theta(t) = \frac{F.T_{LV} + B.T_A}{\Lambda}$ dont la solution générale est $\theta(t) = \frac{F.T_{LV} + B.T_A}{\Lambda} + Ae^{-\frac{t}{\tau_F}}$ avec $\tau_F = \frac{\Lambda}{F+B}$. On reconnaît $\theta_M = \frac{B.T_A + F.T_{LV}}{B+F}$.

En $t = 0$, on a $\theta = \theta_+$ donc $\theta_+ = \theta_M + A$ et la solution cherchée s'écrit donc:

$$\theta(t) = \theta_M + (\theta_+ - \theta_M)e^{-\frac{t}{\tau_F}}.$$

D.8. $\theta = \theta_-$ pour $t = t_F$ tel que $\theta_- = \theta_M + (\theta_+ - \theta_M)e^{-\frac{t_F}{\tau_F}}$ d'où $t_F = \tau_F \ln\left(\frac{\theta_+ - \theta_M}{\theta_- - \theta_M}\right)$

D.9. Après l'arrêt du compresseur à $t = t_F$, la température vérifie l'équation établie en D.3. dont la solution peut s'écrire $\theta(t) = T_A - (T_A - \theta_-)e^{-\frac{t}{\tau_R}}$ en prenant la nouvelle origine des temps à l'instant de l'arrêt. On aura alors $\theta = \theta_+$ à l'instant $t = t_R$ tel que $\theta_+ = T_A - (T_A - \theta_-)e^{-\frac{t_R}{\tau_R}}$ d'où $t_R = \tau_R \ln\left(\frac{T_A - \theta_-}{T_A - \theta_+}\right)$.

D.10. Le compresseur consomme la puissance constante P_M de 0 à t_F puis s'arrête pendant t_R . La durée d'un cycle est $t_F + t_R$ et la puissance moyenne consommée est

$$P_{\text{eff}} = \frac{P_M t_F}{t_F + t_R}.$$

D.11. $B = \frac{\Lambda}{\tau_R}$. A.N. $B = \frac{2,4.10^5}{60.3600} = 1,11 \text{ W.K}^{-1}$.

D.12. On a vu $P_F = -P_A - a\Lambda$ soit $F(\theta - T_{LV}) = -B(T_A - \theta) - a\Lambda$ d'où

$F = \frac{B(T_A - \theta) + a\Lambda}{\theta - T_{LV}}$; A.N. $F = \frac{1,11(20 - (-5)) + \frac{0,16}{60} 2,4.10^5}{(-5) - (-20)} = 44,5 \text{ W.K}^{-1}$. On obtient

ensuite $\theta_M = \frac{1,11.293 + 44,5.253}{1,11 + 44,5} = 254 \text{ K}$, $\tau_F = \frac{2,4.10^5}{44,5 + 1,11} = 5,3 \times 10^3 \text{ s} \approx 1,46 \text{ heures}$;

D.13. $t_F = 5,3.10^3 \ln\left(\frac{271 - 254}{268 - 254}\right) = 1020 \text{ s} = 17 \text{ minutes}$.

$t_R = 2,16.10^5 \ln\left(\frac{293 - 268}{293 - 271}\right) = 2,76 \times 10^4 \text{ s} = 7,67 \text{ heures}$.

$P_M = \frac{400.971}{1020 + 2,76.10^4} = 14,2 \text{ W} = 0,34 \text{ kWh/24h}$.

Pour toutes remarques, contacter

J.M. DELORME Jean-Marie.Delorme@univ-orleans.fr

FX COQ Francois-Xavier.Coq@univ-orleans.fr