

THERMODYNAMIQUE**I) Etude globale d'un réfrigérateur ditherme**

I – 1) Soit Q_2 la chaleur reçue par le fluide calorifique de la part de la source froide et W le travail reçu

par le fluide, lors d'un cycle. $r = \frac{Q_2}{W}$. Appliquons les principes de la thermodynamique au fluide

calorifique lors d'un cycle. On en déduit $r = \frac{T_2}{T_1 + T_2}$

I – 2) On peut réaliser une échange thermique de manière réversible en mettant en contact **des corps de même température** à un infiniment petit près. Pour augmenter la température d'un système, il faut donc le mettre en contact avec une **infinité de sources de températures successivement voisines**. Cela prendrait évidemment un **temps infini**. La durée d'un cycle deviendrait donc infinie et donc ferait tendre la puissance de refroidissement vers 0.

II) Réfrigérateur à absorption à trois sources de chaleur

II – 1) $Q_1 > 0$ car la source (1) constitue le principal réservoir d'énergie du réfrigérateur.

$Q_3 > 0$ évidemment puisque le but est de refroidir la source (3)

Le premier principe appliqué au fluide calorifique sur un cycle donne $Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$ d'où $Q_2 < 0$.

Donc $Q_1 + Q_3 = -Q_2$ soit $|Q_2| = |Q_1 + Q_3|$. Comme $Q_3 > 0$ donc $|Q_2| > |Q_1|$.

II- 2) $r = \frac{Q_3}{Q_1}$; Les cycles étant irréversibles, le deuxième principe s'écrit :

$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} \leq 0$ qui donne $r \leq r_1 = \frac{T_2 - T_1}{T_3 - T_1}$ On augmente le rendement en augmentant r_1 .

En faisant tendre T_1 vers l'infini, le rendement maximal r_1 tend vers $\frac{T_3}{T_2 - T_3}$.

III) Réfrigérateur à compression de vapeur

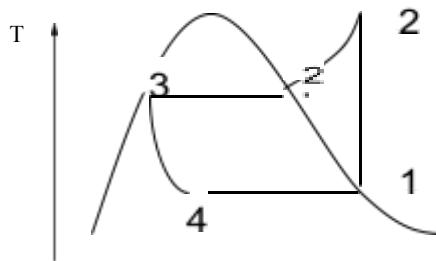
III – 1) 1-2 : compression isentropique représentée par un segment vertical.

2-3 : condensation isobare. A, l'état de vapeur sèche, c'est l'arc 2-2'. A l'équilibre liquide

vapeur, c'est un palier de liquéfaction à la température T_3 : c'est le segment horizontal 2'-3.

3-4 : laminage adiabatique (détente adiabatique) isenthalpique, c'est l'arc 3-4

4-1 : vaporisation isobare et donc isotherme, représentée par le palier de vaporisation à la température T_1 : segment horizontal 4-1.



III – 2) L'équation des machines pour un écoulement dont on néglige les variations des énergies potentielles et cinétique s'écrit : $h_{\text{sortie}} - h_{\text{entrée}} = q + w$ (grandeurs massiques). Le détendeur ne possède pas de partie mobile supposée échanger du travail mécanique avec le fluide donc $w = 0$. De plus, il est dit à parois athermanes donc $q = 0$. On obtient donc $h_4 - h_3 = 0$. C'est l'**enthalpie massique** qui se conserve dans le détendeur.

III – 3) Les transformations 2'-3 et 4-1 ont lieu sur des paliers de liquéfaction du fluide. Ce sont des **isothermes**. Donc $T_2' = T_3$ et $T_4 = T_1$. Durant la transformation 2-2', le fluide, à l'état de vapeur sèche, subit une condensation isobare mais pas isotherme !

III – 4) Etat 1 : vapeur saturante à la pression p_1 : $h_1 = h''(p_1)$

Etat 3 : liquide saturant à la pression p_3 : $h_3 = h'(p_3)$

Etat 4 : mélange liquide-vapeur. Mais la transformation 3-4 est isenthalpique dont

$h_4 = h_3 = h'(p_3)$.

Le titre massique en vapeur x_4 dans l'état 4 s'introduit en évaluant

$$h_4 = x_4 h''(p_1) + (1-x_4) h'(p_1). \text{ Or } h_4 = h_3 = h'(p_3) \text{ d'où : } x_4 = \frac{h'(p_3) - h'(p_1)}{h''(p_1) - h'(p_1)}.$$

On pourrait déduire des tables l'enthalpie massique du fluide dans l'état 2 en invoquant la conservation de cette enthalpie massique sur le cycle $h_1 + h_2 + h_3 + h_4 = 0$ d'où $h_2 = -[h''(p_1) + 2 \cdot h'(p_3)]$.

III – 5) Le transfert thermique avec la source froide se fait lors de la vaporisation à la température T_1 ,

donc lors de la transformation 4-1. $r = \frac{q_{4-1}}{w} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1}$ h_2 étant une fonction croissante de p_2 , il n'est pas avantageux d'augmenter p_2 .

IV) Installation frigorifique à deux étages de froid

1-2 : compression isentropique

2-3 : refroidissement isobare

3-4 : mélangeur isobare

4-5 : compression isentropique

5-6 : condensation isobare

6-7 : détente isenthalpique

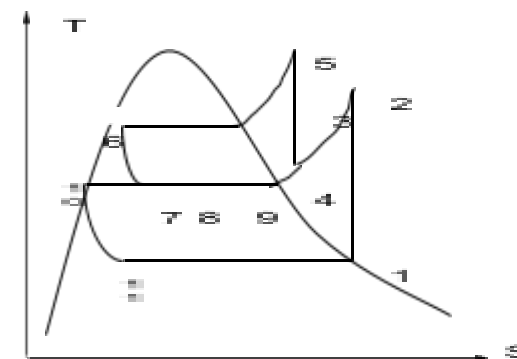
7-8 : évaporateur isobare-isotherme

8-9 : extraction isobare de la vapeur

8-10 : extraction isobare du liquide

10-11 : détente isenthalpique

11-1 : évaporateur isobare-isotherme



IV – 1) Refroidisseur isobare : $p_2 = p_3$

Mélangeur isobare : $p_9 = p_3 = p_4$

Séparateur isobare : $p_8 = p_9 = p_{10}$

Evaporateur isobare : $p_7 = p_8$

D'où $p_2 = p_3 = p_4 = p_7 = p_8 = p_9 = p_{10} = 3,459 \text{ bar}$.

IV – 2) Les chaleurs latentes massique de vaporisation du fluide sont les différence d'enthalpie massique entre l'été gazeux et l'état liquide.

$$l_{\text{vap}}(-5^\circ\text{C}) = h''(-5^\circ\text{C}) - h'(-5^\circ\text{C}) = 1277,6 \text{ kJ.kg}^{-1}.$$

$$l_{\text{vap}}(-20^\circ\text{C}) = h''(-20^\circ\text{C}) - h'(-20^\circ\text{C}) = 1326,3 \text{ kJ.kg}^{-1}.$$

IV - 3) Dans le détendeur R_2 (calorifugé sans partie mobile), la transformation est isenthalpique donc $h_6 = h_7$. Or, dans l'état 6, le fluide est un liquide saturant à 20°C d'où $h_6 = h'(20)$. Dans l'état 7, c'est un mélange liquide-vapeur, d'où $h_7 = x_7 \cdot h''(-5) + (1-x_7) \cdot h'(-5)$. En égalisant ces enthalpies on trouve :

$$x_7 = \frac{h'(20) - h'(-5)}{h''(-5) - h'(-5)} = 9,12\%$$

De même, dans le détendeur R_1 , le fluide subit une transformation isenthalpique. D'où $h_{10} = h_{11}$ avec $h_{10} = h'(-5)$ car le fluide est à l'état de liquide saturant. Et $h_{11} = x_{11} \cdot h''(-20) + (1-x_{11}) \cdot h'(-20)$ car le mélange liquide-vapeur se trouve à la pression $p_{11} = 1,90 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ se trouve donc à la température -20°C . D'où

$$x_{11} = \frac{h'(-5) - h'(-20)}{h''(-20) - h'(-20)} = 5,15\%$$

IV - 4) Appliquons la conservation de la masse entre l'entrée et la sortie du séparateur. Pendant Δt , il entre la masse $(1+y) \cdot q_m \cdot \Delta t$. Cette masse est égale à la masse sortante, pendant le même intervalle de temps, issue du séparateur où la fraction massique de vapeur est x_8 :

$$y = \frac{x_8}{1-x_8}$$

$$[x_8 \cdot y \cdot q_m + (1-x_8) \cdot q_m] \cdot \Delta t \quad \text{D'où}$$

IV - 5) Les transferts thermiques ont lieu dans les évaporateurs V_1 et V_2 .

$$P_{qh} = q_m \cdot (h_8 - h_7)(1+y) = q_m [(x_8 - x_7) \cdot l_{vap}(-5)]$$

$$P_{qb} = q_m \cdot (h_1 - h_{11}) = q_m [(x_1 - x_{11}) \cdot l_{vap}(-20)]$$

$$a = \frac{P_{qh}}{P_{qb}} = \frac{(x_8 - x_7) \cdot l_{vap}(-5)}{(1-x_8) \cdot (x_1 - x_{11}) \cdot l_{vap}(-20)} \quad \text{D'où}$$

$$x_1 = 1 \text{ car l'état 1 est l'état de vapeur saturante. } a = 2,5$$

$$x_8 = \frac{x_7 \cdot l_{vap}(-5) + a \cdot (1-x_{11}) \cdot l_{vap}(-20)}{l_{vap}(-5) + a \cdot (1-x_{11}) \cdot l_{vap}(-20)} = 73,7\%$$

IV - 6) d'où $y = 2,81$

IV - 7) Le mélange se fait à enthalpie constante puisque le mélangeur est calorifugé et sans partie mobile. Donc l'enthalpie massique entrante et l'enthalpie massique sortante sont égales.

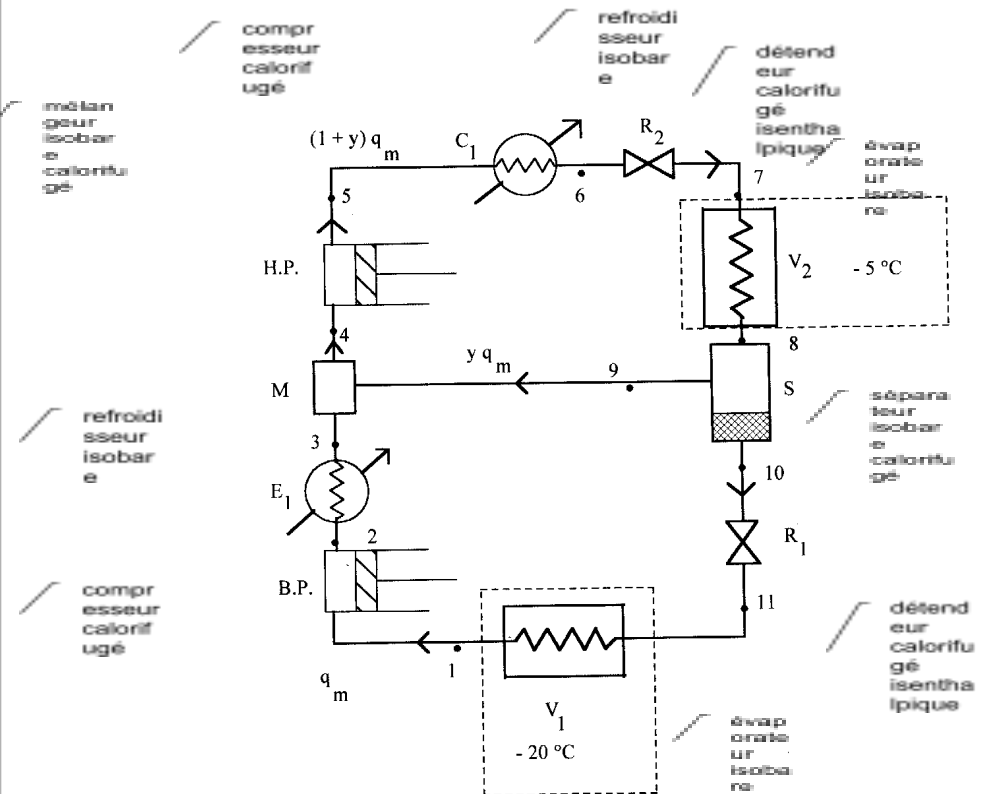
$$h_4 = \frac{h_3 + y \cdot h''(-5)}{1+y} = 1687,7 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

$$(1+y) \cdot q_m \cdot h_4 = q_m \cdot h_3 + y \cdot q_m \cdot h_9 \quad \text{soit}$$

$$q_m = \frac{P_{qb}}{x_{11} \cdot l_{vap}(-20)} = 0,340 \text{ kg.s}^{-1}$$

$$\text{IV - 8) } P_{qb} = (h_1 - h_{11}) \cdot q_m = q_m \cdot x_{11} \cdot l_{vap}(-20) \quad \text{d'où}$$

$$\text{IV - 9) } P_m = (h_2 - h_1) \cdot q_m + (h_5 - h_4) \cdot (1+y) \cdot q_m = 200,9 \text{ kW} \quad \text{d'où} \quad \eta = 0,404$$



CHIMIE

I – Le dichlore en phase gazeuse

I-1) La relation de Gibbs-Helmholtz s'écrit $\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right)\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$ soit ici

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right)\right) = -\frac{\alpha}{T^2} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} \quad \text{d'où } \alpha = -\Delta_r H^\circ$$

Comme $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ on déduit que $\beta = -\Delta_r S^\circ$

I-2) a) La loi de Hess appliquée à chaque équilibre permet d'obtenir les enthalpies standard de

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

réaction : d'où $\Delta_r H^\circ_1 = -269,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r H^\circ_2 = -142,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ$$

De même les entropies standard de réaction sont données par l'expression

$$\Delta_r S^\circ_1 = -114,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad \Delta_r S^\circ_2 = -169,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\text{b) } \Delta_r G^\circ_1 = \Delta_r H^\circ_1 - T \Delta_r S^\circ_1 = -269,6.10^3 + 114,8.T \quad \text{en J.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ_2 = \Delta_r H^\circ_2 - T \Delta_r S^\circ_2 = -142,2.10^3 + 169,8.T \quad \text{en J.mol}^{-1}$$

c) variance : $v = k - n + 2 - \phi$ (k : constituants, n : réactions, ϕ : phases) : $v_1 = 1$ et $v_2 = 1$

Donc, pour chaque équilibre, la pression et la température sont liées par $p = f(T)$. Le choix d'une température conditionne la pression d'équilibre.

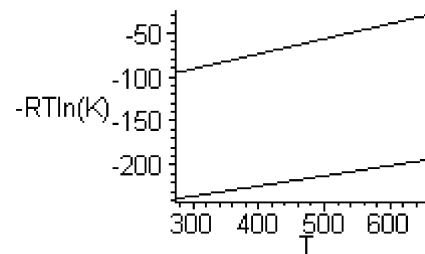
La variance globale des deux équilibres est nulle. Ils ne peuvent donc s'établir simultanément. En

$$K^\circ = \frac{p^\circ}{p_{\text{Cl}_2}} = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$$

effet, pour chaque équilibre, la constante s'écrit

Les deux valeurs des enthalpies libres standard des deux réactions sont en général différentes. La pression partielle de dichlore ne peut donc avoir de valeur unique. Les deux équilibres ne peuvent donc avoir lieu simultanément.

$$\text{I-3) a) De la remarque précédente on tire} \quad RT \cdot \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\circ} = \Delta_r G^\circ$$



b) Chacun des domaines délimités par les droites d'équilibre, définit les aires de stabilité des espèces cuivrées. Le point figuratif de la pression partielle en dichlore, pour une température fixée, se déplace verticalement vers une droite d'équilibre (si les solides ne sont pas en défaut). Ainsi, s'il se trouve dans la partie supérieure, le système évoluera vers une situation d'équilibre où p_{Cl_2} diminuera, donc au profit de la formation de CuCl_2 . De même pour un point de l'espace intermédiaire, qui descendra vers la droite inférieure en accompagnant la formation de CuCl (en présence de Cu).



b) Cette réaction est en fait une combinaison des réaction (1) (dans le sens inverse) et 2.

$$\text{D'où } \Delta_r G^\circ_3 = \frac{1}{2} (\Delta_r G^\circ_2 - \Delta_r G^\circ_1) = 63,7 + 0,0275.T$$

Cette réaction est très peu avancée car CuCl n'est ni le meilleur oxydant ni le meilleur réducteur des trois espèces.

I-5) a) $RT \cdot \ln (p_{\text{Cl}_2} / p^\circ) = -10,29 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Le point figuratif de cet état se trouve dans le domaine de stabilité de $\text{CuCl}_{2(s)}$.

b) Le système va évoluer vers la formation de $\text{CuCl}_{2(s)}$ (tant qu'il reste des réactifs). La canalisation est attaquée.

II – Le dichlore en phase aqueuse

$$\text{II-1) a) } \Delta_r G^\circ_1 = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \mu_{\text{Cl}_2(\text{aq})}^\circ - \mu_{\text{Cl}_2(\text{g})}^\circ = 5,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{b) } K^\circ_1 = \exp(-\Delta_r G^\circ_1 / RT) = 0,100$$

$$K^\circ_1 = \frac{[\text{Cl}_2(\text{aq})] p^\circ}{p_{\text{Cl}_2(\text{g})}} = \frac{s_1 \cdot p^\circ}{p_{\text{Cl}_2(\text{g})}}$$

$$\text{c) } \quad \text{d'où } s_1 = K^\circ_1 \quad \text{puisque } p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ bar} \quad \text{soit } s_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{d) } n_1 = s_1 \cdot V_1 = 0,01 \text{ mol}$$

$$\text{II-2) a) } \Delta_r G^\circ_2 = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \mu_{\text{Cl}^-}^\circ + \mu_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ + \mu_{\text{HClO}}^\circ - 2 \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \mu_{\text{Cl}_2}^\circ = 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{et } K^\circ_2 = \exp(-\Delta_r G^\circ_2 / RT) = 4,15.10^{-5}$$

$$K^\circ_2 = \frac{[\text{Cl}^-][\text{H}_3\text{O}^+][\text{HClO}] p^\circ}{p_{\text{Cl}_2}}$$

b) La stoechiométrie amène : $[\text{Cl}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HClO}] = x$
d'où $K^\circ_2 = x^3 \cdot p^\circ / p_{\text{Cl}_2} = x^3$ puisque $p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ bar}$ Donc $x = K^\circ_2^{1/3} = 0,0346$

$$\text{c) } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x = 1,46$$

d) La stoechiométrie amène qu'une mole de dichlore gazeux dissous forme 1 mole chlorure et une mole d'acide hypochlorique. D'où $n_2 = x.V_1 = 3,46.10^{-3} \text{ mol}$.

e) A cette quantité, ajoutons celle de dichlore aqueux n_1 : $n_t = n_1 + n_2 = 13,46.10^{-3} \text{ mol}$.

II-3)