

## *Exercices Series 1 2022*

### *Solution*

#### 1. Capacité thermique et entropie

$$a) \quad C_p = a + b T \Rightarrow S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = a \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + b(T_2 - T_1) = 40.83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$b) \quad \text{Avec } C_p(300\text{K}) = 24.52 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = \text{Cst nous obtiendrions } S = 37.03 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

#### 2. Sel sur les routes

Tout à gauche du diagramme, on a l'eau pure qui passe de liquide à solide (ou l'inverse) à 0°C, alors que tout à droite on a le sel pur qui est solide pour l'ensemble de la gamme de température représentée. Les autres phases du diagramme sont la saumure (eau salée, liquide, dénommé « brine » en anglais) ainsi qu'un composé solide, le dihydrate de sodium ( $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

- a. Pour faire fondre la glace, il faut donc ajouter assez de sel pour arriver dans le domaine monophasé liquide. Cette quantité de sel varie selon la température entre 0% à 0°C et 23% pds à -21.12°C. À -10°C il faut ajouter environ 13.5% pds de sel pour n'avoir plus que du liquide.
- b. Si on met plus de sel, on va continuer avoir du liquide jusqu'au moment où la quantité de sel est telle que l'on entre dans le domaine biphasé saumure+dihydrate de sodium.
- c. Si la température est inférieure à -21.12°C, peu importe la quantité de sel que l'on met, aucun liquide ne sera formé ; ça ne sert plus à rien de saler les routes,

#### 3. Mélange glace-sel

La fusion de la glace en eau refroidit la glace et l'eau salée qui se forme. Le bilan enthalpique est

$$L m_l + (m_g - m_l) c_p^g \Delta T + (m_l + m_s) c_p^l \Delta T = 0$$

Avec  $m_l$  la masse d'eau formée à partir de la glace (sans sel) et  $\Delta T$  la différence de température entre l'état final et l'état initial.  $\Delta T$  est négatif car l'énergie requise pour fondre la glace provient uniquement du refroidissement. La masse d'eau salée est  $m_l + m_s$ . On a en effet supposé que tout le sel se dissout dans l'eau formée (on vérifiera par la suite que cette hypothèse est correcte). Il y a deux inconnues  $\Delta T$  et  $m_l$ .

Le diagramme de phase se lit avec la masse d'eau salée. La pente de la liquidus est négative, on peut la lire directement sur le diagramme de phase  $m \approx \frac{-20^\circ\text{C}}{0.02} \approx -100^\circ\text{C}$ , mais prenons la valeur de l'énoncé  $m = -90^\circ\text{C}$ . Attention à la notation  $m$  est la notation usuelle de la pente des liquidus ou solidus dans les diagrammes de phase, ne pas confondre avec la masse !

$$\text{Nous avons } x_{\text{NaCl}} = \frac{m_s}{m_l + m_s} = \frac{\Delta T}{m}, \text{ donc } m_l = m_s \left( \frac{m}{\Delta T} - 1 \right)$$

Ainsi le bilan enthalpique écrit en fonction  $\Delta T$  devient

$$L m_s \left( \frac{m}{\Delta T} - 1 \right) + \left( m_g - m_s \left( \frac{m}{\Delta T} - 1 \right) \right) c_p^g \Delta T + m m_s c_p^l = 0$$

Et le reste n'est que du calcul. En le programmant en Mathematica on trouve

```
ms = 0.03;
mg = 0.97;
cpg = 2;
cps = 0.88;
cpl = 4.18;
L = 334;
m = -90;
Print["delta enthalpy = 0 avec x = masse de glace transformée en eau"]
Equ2[DT_] := L ms (m - DT) + (mg DT - ms (m - DT)) cpg DT + cpl m ms DT
Solve[Equ2[DT] == 0, DT]
DTsol = -17.627031013470923`
mEauSalee = m ms / DTsol
mEau = mEauSalee - ms
delta enthalpy = 0 avec x = masse de glace transformée en eau
{{DT -> -17.627}, {DT -> 25.58}}

-17.627

0.153174

0.123174
```

Le changement température du système est donc de -17.6° (baisse), la masse d'eau salée formée est 153g, et la concentration en sel est de  $30/153 = 19.6\%$ , inférieure à la concentration de l'eutectique, donc hypothèse est vérifiée.