

## CAPACITE CALORIFIQUE DE L'UREE ET DE QUELQUES MELANGES EUTECTIQUES A BASE D'UREE ENTRE 30 et 140 °C

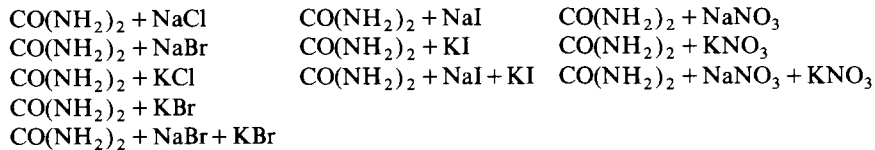
MICHELE GAMBINO et JEAN PIERRE BROS

*Thermodynamique des Systèmes Métalliques, UER de Chimie, Centre de Saint Charles,  
Université de Provence, Place V Hugo, 13331 Marseille Cedex 3 (France)*

(Reçu le 28 juillet 1987)

### ABSTRACT

The temperature and melting enthalpy of urea and of the following eutectic mixtures have been previously determined by differential thermal analysis

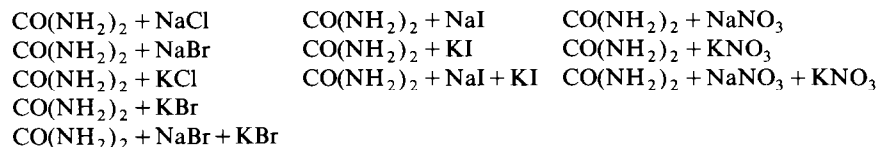


To follow up this study molar heat capacity measurements were carried out on these materials between 30 and 140 °C using a scanning calorimeter. These molar heat capacities and enthalpies of fusion allow an evaluation of the amount of the thermal energy stored by these mixtures in the temperature range 30–140 °C. These results have been compared with those calculated from the thermodynamic properties of the pure components. The discrepancy between the calculated and measured increases of enthalpy is particularly noteworthy for the low melting temperature eutectic mixtures and shows the necessity of experimental determinations.

### RESUME

Au cours d'une première étude dont le but était d'évaluer les qualités de stockeur d'énergie thermique, dans le domaine domestique, de divers mélanges eutectiques à base d'urée et de sels inorganiques simples, nous avons déterminé leur enthalpie et leur température de fusion.

Sur le même domaine de température, nous avons poursuivi cette étude par la détermination, à l'aide d'un calorimètre à balayage, de la capacité calorifique, à l'état solide comme à l'état liquide, des mélanges eutectiques suivants



Ces derniers résultats nous ont permis de calculer l'énergie thermique stockée, entre 30 et 140 °C, par une masse unitaire de mélange et de la comparer à celle estimée à l'aide des données thermodynamiques des corps purs

## INTRODUCTION

L'estimation par le calcul de la composition et de la température de fusion d'un mélange eutectique binaire ou ternaire ainsi que celle de son enthalpie de changement d'état est un problème complexe lié à la connaissance, d'une part, des propriétés thermodynamiques des corps purs et, d'autre part, à celle des fonctions thermodynamiques d'excès de mélange. De tels essais de calcul, tentés avec des alliages métalliques ou avec des mélanges ioniques de sels fondus, nous avaient donné des résultats encourageants [1,2]

Dans le cadre d'une étude prospective de mélanges susceptibles d'être utilisés pour stocker de l'énergie, sous la forme de chaleur à usage domestique ( $20 < T < 140$  °C), nous avons mesuré l'enthalpie et la température de fusion de l'urée ainsi que celles de plusieurs mélanges eutectiques à base d'urée et d'un sel inorganique [3]. Cette étude nous a conduit à la conclusion générale suivante : la prévision de l'enthalpie de fusion de ces mélanges eutectiques à l'aide d'un calcul thermodynamique simple fournit des valeurs rarement en accord avec celles obtenues directement par l'expérience. Les écarts remarquables entre valeurs calculée et expérimentale, suffisamment importants pour justifier les mesures, peuvent s'expliquer en partie par les hypothèses simplificatrices qu'il est indispensable d'introduire pour le calcul.

Mais l'enthalpie de fusion du mélange eutectique A ( $\Delta_{\text{fus,A}} H$ ) n'est pas la seule grandeur thermodynamique qui intervient dans le calcul de l'énergie emmagasinée  $Q_{\text{st}}$  entre  $T_1$  et  $T_2$  comme le montre la relation ci-dessous

$$Q_{\text{st}} = (m_A/M_A) \left( \int_{T_1}^{T_{\text{fus,A}}} C_{\text{pA,sol}} dT + \Delta_{\text{fus,A}} H + \int_{T_{\text{fus,A}}}^{T_2} C_{\text{pA,liq}} dT \right) \quad (1)$$

dans laquelle  $m_A$ ,  $M_A$ ,  $T_{\text{fus,A}}$ ,  $C_{\text{pA,sol}}$  et  $C_{\text{pA,liq}}$  sont respectivement la masse, la masse molaire, la température et les capacités calorifiques molaires à pression constante à l'état solide et liquide de ce mélange eutectique. Ayant obtenu précédemment les enthalpies de fusion, pour évaluer avec une bonne précision la grandeur  $Q_{\text{st}}$  nous avons donc décidé de déterminer les valeurs de la capacité calorifique de ces mélanges sur ce domaine de température.

Les valeurs de la capacité calorifique de l'urée et des mélanges eutectiques binaires et ternaires contenant du chlorure de sodium, du chlorure de potassium, du bromure de sodium, du bromure de potassium, de l'iodure de sodium, de l'iodure de potassium, du nitrate de sodium et du nitrate de potassium mesurées entre 30 et 140 °C ainsi que l'évaluation de l'énergie thermique stockée par ces mélanges sur ce même domaine de température font l'objet de cette publication.

## METHODE EXPERIMENTALE

*L'appareillage*

La détermination de la grandeur  $Q_{st}$  peut être obtenue par calorimétrie directe en utilisant la méthode de chute. Cette méthode, très souvent mise en oeuvre, présente l'avantage d'être rapide et précise, par contre elle ne permet pas de connaître aisément les grandeurs thermodynamiques de première importance que sont la température et l'enthalpie de fusion du matériau étudié ni ses capacités calorifiques à l'état liquide et solide en fonction de la température. Nous avons donc préféré employer successivement deux méthodes, l'analyse enthalpique différentielle pour obtenir  $\Delta_{fus A} H$  et  $T_{fus A}$  [3] et la calorimétrie à balayage qui conduit aux capacités calorifiques.

Toutes les déterminations des capacités calorifiques présentées ont été réalisées à l'aide du calorimètre DSC 111 de la Société Setaram. Cet appareil ainsi que les nombreuses techniques expérimentales qui s'y rattachent ont déjà fait l'objet de descriptions détaillées dans diverses publications. Nous ne rappellerons donc ici que l'essentiel. Comme dans le calorimètre isopéribolique E. Calvet dont il dérive, deux fluxmètres thermiques de faibles dimensions (6 mm de diamètre) sont placés dans un bloc métallique dont la température peut être contrôlée avec précision. Chaque fluxmètre est constitué de thermocouples qui entourent, sur 20 mm de longueur, la partie centrale d'un tube d'alumine très fin qui traverse de part en part le bloc calorimétrique. Ces deux fluxmètres sont branchés en opposition. Ce bloc calorimétrique, entouré d'un système de chauffage et d'un circuit de refroidissement, a une très faible inertie thermique ce qui permet une évolution en température très rapide, en effet les vitesses de chauffage et de refroidissement peuvent évoluer entre 0,1 et 25 K min<sup>-1</sup>.

*La méthode*

Plusieurs chercheurs ont appliqué et décrit cette méthode. Rappelons que la capacité calorifique à pression constante d'un matériau est définie par la relation  $C_p = (\partial H / \partial T)_p$ , relation qui peut être modifiée en introduisant la variable temps ( $t$ ) soit

$$C_p = (\partial H / \partial t)_p / (\partial T / \partial t)_p \quad (2)$$

la relation (2) peut encore s'écrire

$$(\partial H / \partial t)_p = C_p (\partial T / \partial t)_p \quad (3)$$

Entre deux instants  $t_1$  et  $t_2$ , la capacité calorifique moyenne, considérée comme constante, peut alors être obtenue par intégration de (3) soit

$$\int_{t_1}^{t_2} (\partial H / \partial t)_p dt = C_p \int_{t_1}^{t_2} (\partial T / \partial t)_p dt \quad (4)$$

qui devient

$$[(H)_p]_{t_1}^{t_2} = C_p [(T)_p]_{t_1}^{t_2}$$

ou encore

$$C_p = [(H)_p]_{t_1}^{t_2} / [(T)_p]_{t_1}^{t_2} \quad (5)$$

Le numérateur de la fraction (5) représente la quantité de chaleur mise en jeu à pression constante entre les instants  $t_1$  et  $t_2$  tandis que le dénominateur correspond à l'élévation de température du matériau pendant ce même temps

La détermination de la capacité calorifique revient donc à créer dans la cellule expérimentale un incrément enthalpique connu auquel est lié une élévation (ou un abaissement) de température déterminé

Pendant la durée ( $t_2 - t_1$ ), lors de l'échauffement du bloc calorimétrique ( $T_2 - T_1$ ) contenant les deux cellules laboratoire et témoin, l'enregistrement en fonction du temps de la force électromotrice aux bornes du circuit constitué par les deux capteurs branchés en opposition, traduit le déséquilibre thermique entre ces deux cellules soit encore leur différence de capacité calorifique. Cet effet thermique est proportionnel à la surface du thermogramme enregistré

Ainsi la détermination de la capacité d'une substance nécessite tout d'abord un "essai à blanc" qui permet de chiffrer le déséquilibre thermique, dans les conditions expérimentales, entre les cellules témoin et laboratoire munies des deux conteneurs vides. Ce déséquilibre thermique, en général assez faible, se traduit par un thermogramme dont la surface devra être retranchée à la surface expérimentale précédemment obtenue lorsque la cellule laboratoire contient le produit à étudier

Un système électronique simple couplé à la résistance de chauffage du bloc calorimétrique permet de reproduire automatiquement des cycles identiques d'une durée de 600 sec comprenant un chauffage (200 sec) et une stabilisation thermique (400 sec). L'enregistrement est donc constitué d'une succession de créneaux réguliers dont les surfaces sont intégrées automatiquement. Un programme de calcul (calculateur Hewlett-Packard) fournit directement la capacité calorifique en fonction de la température

### *Etalonnage*

Deux étalonnages ont été effectués successivement

(1) l'étalonnage primaire du calorimètre est obtenu en créant par effet Joule dans la cellule laboratoire des effets thermiques connus et reproductibles. La sensibilité intrinsèque du calorimètre obtenue sur tout le domaine de température est ensuite introduite sous une forme analytique dans le programme de calcul

(2) Avant chaque série de mesures, l'étalonnage de l'ensemble est contrôlé en mesurant la capacité calorifique d'un échantillon cristallin d'alumine pure fourni par le "National Bureau of Standards", sur tout le domaine de température balayé, les écarts entre les valeurs mesurées et celles proposées pour l'alumine NBS sont toujours inférieurs à 0,5%

### Précision

Les mesures de capacité calorifique ont été effectuées entre 30 et 140 °C par saut de 3,3 °C. Nous estimons que la température expérimentale est

TABLEAU 1

Capacité calorifique molaire de l'urée exprimée en  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Les colonnes deux, trois et quatre indiquent les valeurs de la capacité calorifique obtenues pour les échantillons 1, 10 et 25

$T$ (°C)	$C_p$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$C_p$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$C_p$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
31,5	94,0	100,9	99,7
34,8	96,2	100,8	99,0
38,1	96,7	101,3	100,3
41,4	97,7	103,8	102,3
44,8	97,5	102,0	101,8
48,1	99,8	105,5	103,8
51,4	98,7	106,3	105,0
54,8	100,3	107,5	106,0
58,1	102,5	109,6	108,3
61,4	100,3	111,8	112,1
64,7	104,0	115,1	115,6
68,1	105,0	118,6	120,6
71,4	106,0	121,6	126,1
74,7	104,3	128,4	136,4
78,1	106,5	143,2	153,5
81,4	106,5	170,9	187,2
84,7	109,1	243,5	219,4
88,0	109,8	255,0	152,3
91,4	110,3	160,8	159,3
94,7	111,3	169,4	171,6
98,0	112,3	178,7	189,7
101,4	112,6	194,7	213,8
104,7	115,3	214,8	240,8
108,0	117,6	247,8	260,3
111,4	116,6	234,0	307,3
114,7	117,6	366,4	385,4
118,0	119,6	496,0	524,7
121,3	121,9	740,2	790,0
124,7	126,9	1211,1	1269,2
128,0	145,7	594,8	232,2
131,3	407,3	154,8	151,0
134,7	2109,4	155,3	150,5
138,0	145,2	148,0	148,2

connue avec une incertitude inférieure au demi-degré et que les capacités calorifiques ont pu être déterminées à + 1%. Il faut toutefois noter que la bonne reproductibilité constatée de ces résultats est mise en défaut lorsque

(i) la température expérimentale se rapproche des points de changement d'état, domaines sur lesquels de très faibles variations de température entraînent des déséquilibres importants (ii) L'expérience débute, la stabilité thermique de l'ensemble n'étant pas toujours parfaitement atteinte (voir les premières valeurs de la capacité calorifique molaire de l'urée - Tableau 1).

### *Matériaux utilisés*

Pour ces mesures, les conteneurs, en acier inoxydable, sont fermés par sertissage d'un couvercle de même nature, l'étanchéité est assurée par un joint en aluminium pur. L'urée a une pureté de 99,5% et tous les sels (produits Merck de haute pureté) sont déshydratés avant emploi. Les mélanges sont réalisés en boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié.

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

### *Capacité calorifique molaire de l'urée*

Précédemment [3] nous avons montré l'influence de la décomposition de l'urée en cellule fermée sur sa température et son enthalpie de fusion. En effet lors du premier chauffage de l'échantillon, à la température de fusion de 133°C correspondait une variation d'enthalpie de 14,5 kJ mol<sup>-1</sup>, au bout d'une dizaine de cycles chauffage-refroidissement ces deux grandeurs tendaient vers les valeurs limites de 123°C et de 10,8 kJ mol<sup>-1</sup>.

Les valeurs de la capacité calorifique molaire de l'urée mesurées entre 30 et 140°C au cours des premier, dixième et vingt-cinquième cycles d'un même échantillon sont rassemblées dans le Tableau 1. La comparaison des divers résultats ainsi obtenus montre que la répétition des cycles chauffage-refroidissement s'accompagne (i) d'une évolution de la quantité globale de chaleur emmagasinée (Tableau 2), (ii) d'une modification des courbes  $C_p = f(T)$  (voir Figs 1a,b,c). La courbe  $C_p = f(T)$  obtenue lors de la première montée en température de l'échantillon présente une variation régulière entre 31,5 et 128°C (état solide) puis un brusque accroissement entre 131,3 et 134°C correspondant à la fusion et enfin une stabilisation. Entre 30 et 140°C, l'incrément enthalpique molaire calculé à l'aide de ces valeurs de  $C_p$  est de 20 kJ mol<sup>-1</sup>. Dès le second chauffage du même échantillon, nous pouvons observer un léger accroissement de la capacité calorifique au voisinage de 87°C et un phénomène de fusion moins franc débutant à une température plus basse et s'étalant entre 121 et 131°C, la

TABLEAU 2

Incréments enthalpiques ( $Q_{st}$ ) de l'urée entre 30 et 140 °C obtenus au cours de cycles chauffage-refroidissement Le premier échantillon a subi 25 cycles, le deuxième 15

Cycle n°	$Q_{st}/\text{kJ mol}^{-1}$	Cycle n°	$Q_{st}/\text{kJ mol}^{-1}$
1	19,74	1	20,03
2	23,46	2	20,03
3	23,61	3	20,03
4	25,46	4	20 03
5	25,86	5	25,67
6	25,69	6	25 67
7	25,81	7	25,67
8	25,93	8	25,67
9	25,53	9	25,67
10	25,61	10	25,57
11	25,61	11	25 57
12	25,62	12	25 57
13	25,59	13	25,57
14	25,34	14	25 57
15	25,43	15	25 50
16	25,32		
17	25,25		
18	24,85		
19	25,32		
20	25,59		
21	24,89		
22	25,05		
23	24,65		
24	24,76		
25	24,85		

valeur de la capacité calorifique à l'état liquide est pratiquement inchangée et l'accroissement enthalpique entre 30 et 140 °C est de l'ordre de 23 kJ mol<sup>-1</sup>

Ces phénomènes s'amplifient lors des essais suivants pour se stabiliser à partir du cinquième Schématiquement, de cette longue série de mesures successives (25 cycles chauffage-refroidissement) nous pouvons conclure (i) qu'entre 30 et 80 °C, l'augmentation des capacités calorifiques par rapport aux valeurs déterminées lors du premier chauffage est d'environ 10%, (ii) qu'entre 80 et 90 °C l'anomalie de  $C_p$  est plus importante puisqu'elle atteint 150% vers 85 °C, (iii) qu'entre 90 °C et la fusion qui se situe aux environs de 120 °C l'augmentation des  $C_p$  est de l'ordre de 100%

L'effet enthalpique global entre 30 et 140 °C présente une augmentation de l'ordre de 25% en passant de 20 à 25 kJ mol<sup>-1</sup> Ce résultat est à rapprocher de celui que nous avons obtenu pour les mesures directes de l'enthalpie de fusion de l'urée au cours de cycles successifs la valeur de l'enthalpie de fusion subit une diminution d'environ 30% en passant de 14,5

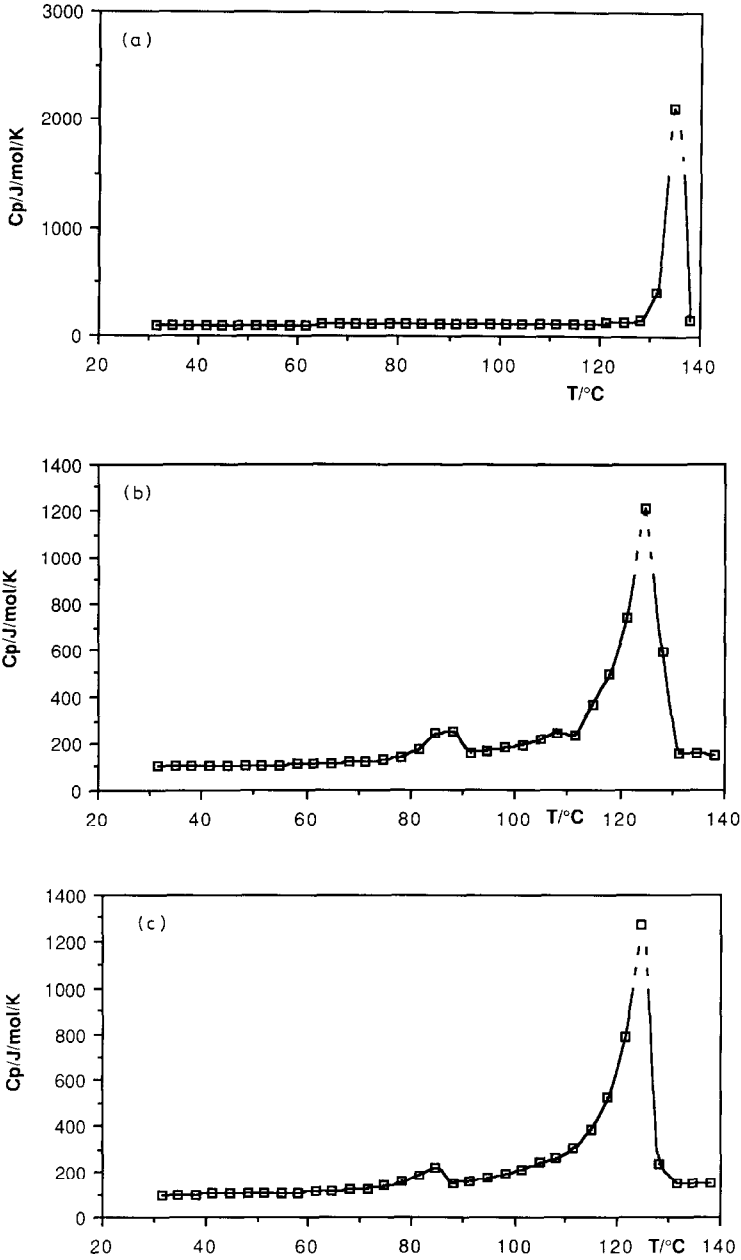


Fig 1 Variation de la capacité calorifique de l'urée en fonction de la température (a), Premier chauffage, (b), 10ème chauffage, (c), 25ème chauffage

à  $10,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  alors que l'énergie globale emmagasinée par ce même matériau s'accroît de 25%, ceci montre que pour évaluer les qualités d'un matériau comme stockeur d'énergie la prise en compte isolément des capa-



TABLEAU 3

Composition (exprimée en fraction molaire) et température de fusion des mélanges eutectiques étudiés (voir ref 4)  $X_a$ ,  $X_b$  et  $X_c$  correspondent aux fractions molaires des constituants du mélange dans l'ordre indiqué dans la première colonne

Matériau	$X_a$	$X_b$	$X_c$	$T_{fus}$ (°C)
$CO(NH_2)_2 + NaCl$	0,905	0,095		109,5
$CO(NH_2)_2 + KCl$	0,910	0,090		116,5
$CO(NH_2)_2 + NaBr$	0,795	0,205		63,5
$CO(NH_2)_2 + KBr$	0,855	0,115		107,5
$CO(NH_2)_2 + KBr + NaBr$	0,790	0,015	0,195	51 0
$CO(NH_2)_2 + NaI$	0,805	0,195		34 0
$CO(NH_2)_2 + KI$	0,825	0 175		86,5
$CO(NH_2)_2 + KI + NaI$	0,790	0,030	0,180	28,0
$CO(NH_2)_2 + NaNO_3$	0,775	0,225		84 5
$CO(NH_2)_2 + KNO_3$	0,850	0,150		108,5
$CO(NH_2)_2 + KNO_3 + NaNO_3$	0,707	0,070	0,223	78,5

cités calorifiques ou des enthalpies de changement d'état peut conduire à des conclusions erronées

Les résultats issus des mesures effectuées avec le premier échantillon ont été totalement confirmés lors de l'étude d'un deuxième échantillon, celui-ci ayant subi le même nombre de cycles mais pour lequel les déterminations des  $C_p$  n'ont été réalisées que lors des cycles n° 1, 5, 10, 15 et 20, tous les résultats rassemblés dans le Tableau 2 le confirment

#### *Capacité calorifique molaire des mélanges eutectiques*

Les compositions des mélanges eutectiques retenues sont celles fournies par Janz dans sa compilation [4] Toutefois les mesures préalables, faites par analyse thermique différentielle sur ces mélanges, nous ont amené à préciser quelques unes de ces compositions, les valeurs retenues pour cette étude ont été regroupées dans le Tableau 3

Comme dans le cas de l'urée nous avons pu constater pour tous ces mélanges eutectiques un accroissement de l'énergie thermique emmagasinée entre 30 et 140° C de l'ordre de 15 à 25% (voir Tableau 4) phénomène qui se stabilise pratiquement dès le deuxième cycle de chauffage pour la majorité des mélanges étudiés

Dans le cas du mélange eutectique urée + chlorure de sodium nous avons réalisé une série d'essais systématiques Le Tableau 5 et la Fig 2 montrent la variation de la capacité calorifique de ce mélange lors du troisième cycle de chauffage Nous constatons que la valeur de l'incrément enthalpique se stabilise plus rapidement que dans le cas de l'urée pure (Tableau 6) Pour

TABLEAU 4

Accroissements enthalpiques mesurés entre 30 et 140 °C des mélanges eutectiques Dans la dernière colonne est reportée la valeur moyenne ( $\Delta H^\ominus$ )

Mélange eutectique	$T_{\text{fus}}$ (°C)	Cycle n°				$\Delta H^\ominus$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
		1	2	3	de 4 à 13	
		$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Urée + NaCl	109,5	18,73	22,87			23,5
Urée + KCl	116,5	20,65	23,13	24,14	23,5	24
Urée + NaBr	63,5	17,05	19,32	14,75 <sup>a</sup>	19,25	19,3
Urée + KBr	107,5	21,95	24,74	25,83		25,5
Urée + NaBr + KBr	51	16,85	20,23	15,40 <sup>a</sup>	15,43 <sup>a</sup>	14,89 <sup>a</sup>
Urée + NaI	34	20,89	23,21	23,07	23,77	23,5
Urée + KI	86,5	18,69	22,85	22,38		22,5
Urée + NaI + KI	28	18,44	15,52 <sup>a</sup>			
Urée + NaNO <sub>3</sub>	84,5	20,54	24,3	24,85		24,5
Urée + KNO <sub>3</sub>	108,5	16,04	24,31	25,31		25,0
Urée + NaNO <sub>3</sub> + KNO <sub>3</sub>	78,5	17,79	22,88	23,66	23,03	23,3

<sup>a</sup> Le mélange reste en surfusion

TABLEAU 5

Capacité calorifique molaire du mélange urée + NaCl en fonction de la température

$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$C_p$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$C_p$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
31,5	94,24	88,0	146,12
34,8	97,00	91,4	162,90
38,1	97,24	94,7	192,23
41,4	100,00	98,0	244,36
44,8	100,25	101,4	359,15
48,1	101,25	104,7	678,20
51,4	103,76	108,0	1611,04
54,8	104,76	111,4	440,60
58,1	107,52	114,7	150,12
61,4	109,02	118,0	145,36
64,7	109,77	121,3	146,87
68,1	112,53	124,7	146,36
71,4	115,28	128,0	147,62
74,7	116,29	131,3	149,87
78,1	120,30	134,7	149,87
81,4	126,06	138,0	138,84
84,7	135,34		

vérifier la constance de l'incrément enthalpique en fonction du vieillissement nous avons répété tous les cycles, au-delà du treizième, hors calorimètre. Une mesure effectuée lors de la vingtième montée en température nous a conduit au même résultat (Tableau 6). Pour les autres échantillons nous avons procédé de la même manière en cessant toutefois les mesures lorsque nous parvenons à une valeur constante (à la précision expérimentale près) de l'énergie emmagasinée.

Le Tableau 7 récapitule tous les résultats obtenus. Pour certains mélanges eutectiques binaires et ternaires à base de bromure, la surfusion limite la

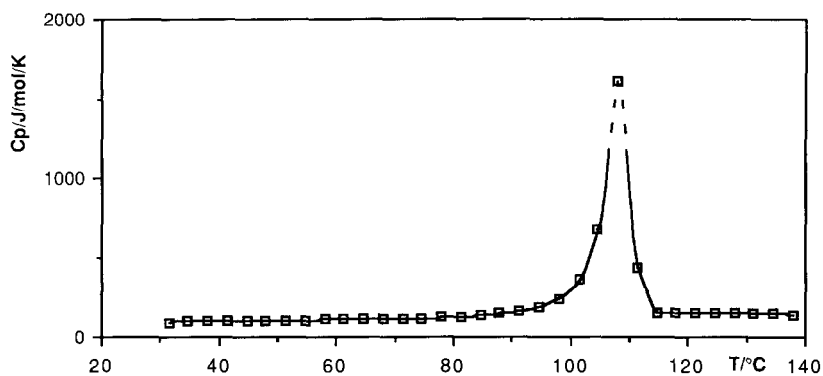


Fig 2 Variation de la capacité calorifique du mélange eutectique urée + NaCl en fonction de la température

TABLEAU 6

Accroissement enthalpique du mélange eutectique urée + NaCl mesuré au cours de 20 cycles successifs entre 30 et 140 °C

Cycle n°	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
1	18,73
2	22,87
3	24,03
4	23,67
5	23,37
6	23,24
7	23,51
8	23,57
9	23,30
10	23,58
11	23,63
12	23,40
13	23,74
20	23,59

possibilité de réaliser plusieurs cycles successifs. Le mélange ternaire à base d'iodure n'a pas été étudié, sa température de solidification (28 °C) se situant hors du domaine de température exploré. Nous avons fait figurer dans le tableau la quantité d'énergie stockée par gramme de substance. Cette grandeur a un intérêt pratique, elle montre d'une part que l'urée a le

TABLEAU 7

Comparaison entre les incréments enthalpiques mesurés et calculés entre 30 et 140 °C pour les neuf mélanges eutectiques à base d'urée. L'avant dernière et la dernière colonne donnent respectivement les écarts en pourcentage et les valeurs exprimées en J g<sup>-1</sup>.

Mélange eutectique	$T_{\text{fus}}$ (°C)	$\Delta H^{\text{exp}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\text{calc}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta(\Delta H)$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta(\Delta H)^*$	$\Delta H$ (J g <sup>-1</sup> )
Urée + NaCl (0,095)	109,05	23,5	25,0	-1,5	-6%	392
Urée + KCl (0,09)	116,5	24,0	25,3	-1,3	-5%	393
Urée + NaBr (0,205)	63,5	19,3	26,2	-6,9	-30%	280
Urée + KBr (0,115)	107,5	25,5	25,5	0	0	382
Urée + NaI (0,195)	34,0	23,5	25,5	-2,0	-8%	303
Urée + KI (0,175)	86,5	22,5	25,1	-2,6	-10%	286
Urée + NaNO <sub>3</sub> (0,225)	84,5	24,5	27,1	-2,6	-10%	373
Urée + KNO <sub>3</sub> (0,15)	108,5	25,0	24,7	0,3	+1%	378
Urée + NaNO <sub>3</sub> (0,223) + KNO <sub>3</sub> (0,07)	78,5	23,5	26,8	-3,3	-13%	343
Urée	120,0	25,5				425

meilleur rendement mais cette substance est susceptible d'évoluer avec le temps, d'autre part que l'addition de chlorure de sodium stabilise le produit

### *Comparaison entre les valeurs expérimentale et calculée de l'incrément enthalpique*

L'accroissement de l'enthalpie lors de l'élévation en température d'un matériau se calcule aisément en appliquant le premier principe de la thermodynamique, mais, pour établir une comparaison raisonnable entre valeurs calculées et mesurées, il convient de bien préciser les hypothèses introduites lors de ce calcul (i) nous avons admis pour chaque mélange l'hypothèse de l'additivité des incréments enthalpiques de chacun des constituants, (ii) pour chacun des sels alcalins nous avons adopté les valeurs de la capacité calorifique molaire à l'état solide et liquide ainsi que l'enthalpie de fusion publiée [5,6] déjà utilisées dans le précédent travail [3] Il faut remarquer que ce calcul nécessite l'estimation de l'enthalpie de fusion des sels alcalins à des températures très éloignées (jusqu'à 600 °C au-dessous) de leur température normale de fusion cette estimation implique donc une large extrapolation de la capacité calorifique du liquide dans le domaine solide, extrapolation qui n'est basée sur aucune connaissance physique de ces liquides sous refroidis

Il faudra donc garder en mémoire ces simplifications indispensables lors de la critique des résultats

Pour l'urée nous avons adopté la valeur de 25,5 kJ mol<sup>-1</sup> déjà obtenue par calorimétrie Pour tous les mélanges eutectiques étudiés la différence  $\Delta(\Delta H) = \Delta H^{\text{exp}} - \Delta H^{\text{calc}}$  est en général faiblement négative et se situe entre 1 et 10% Pour le cas du mélange urée-bromure de sodium l'important écart est probablement dû à la prépondérance du sel alcalin dans ce mélange ( $X_{\text{NaBr}} = 0,205$ )

Il faut remarquer qu'un apport même faible en sel alcalin diminue d'une manière significative l'énergie thermique emmagasinée par le mélange eutectique mais en contrepartie semble la stabiliser rapidement, en effet cet incrément enthalpique prend une valeur constante dès le troisième cycle de chauffage-refroidissement

Il ne semble pas qu'une loi même qualitative puisse être tirée de ces résultats, il est tout de même possible de remarquer que la valeur  $\Delta(\Delta H)$  est, d'une part, souvent plus faible pour les sels de potassium que pour ceux de sodium et, d'autre part, d'autant plus importante que la température eutectique est plus basse

### CONCLUSION

Pour neuf mélanges eutectiques d'urée et d'un sel alcalin les températures et les enthalpies de fusion ont été déterminées ainsi que les capacités

calorifiques molaires entre 30 et 140 °C, ces grandeurs nous ont permis d'évaluer l'énergie emmagasinée par ces mélanges sur cet intervalle de température

En règle générale, de l'ensemble de ces mesures, il apparaît que (i) l'écart  $\Delta(\Delta H)$  entre la valeur mesurée de l'énergie emmagasinée et estimée à l'aide d'un simple calcul thermodynamique est toujours négatif et d'autant plus grand que le point de fusion de l'eutectique est plus éloigné de celui de l'urée pure, (ii) l'addition à l'urée de chlorure de sodium, de chlorure de potassium, de bromure de potassium et de nitrate de potassium entraîne les écarts les plus faibles, écarts qui se situent sur le domaine ( $0\% < \Delta(\Delta H) < 6\%$ ) et des températures de fusion comprises entre 107,5 et 109,5 °C

L'étude, en fonction du temps, de ces mélanges en conteneurs scellés semble aussi montrer que l'addition d'un sel alcalin permet d'atteindre plus rapidement des valeurs constantes des incréments enthalpiques. Il apparaît donc que l'expérience demeure indispensable pour juger, du point de vue thermodynamique, des possibilités d'emploi de ces mélanges eutectiques, dans le domaine du stockage thermique de l'énergie

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 M Gambino, J P Bros et P Desré, *J Chem Phys*, 75 (1978) 367
- 2 J P Bros et M Gaune-Escard, *Rev Phys Appl*, 14 (1979) 107
- 3 M Gambino, P Gaune, M Nabavian, M Gaune-Escard et J P Bros, *Thermochim Acta*, 111 (1987) 37
- 4 G J Janz, C B Allen, J R Downey, Jr et R P T Tomkins, *Physical Properties Data Compilation Relevant to Energy Storage. 1, Molten Salts Eutectic Data*, Natl Bureau of Standards, Washington, DC, 1978
- 5 I Barine et O Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, 1973
- 6 M Gaune-Escard, G Hatem, Y Fouque et J P Bros, *CODATA Bull*, 58 (1985) 104