

ENTHALPIE DE FUSION DE L'UREE ET DE QUELQUES MELANGES EUTECTIQUES A BASE D'UREE

M. GAMBINO¹, P. GAUNE², M. NABAVIAN^{1*}, M. GAUNE-ESCARD² et J.P. BROS¹

¹ *Thermodynamique des Systèmes Métalliques, UER de Chimie, Université de Provence, Centre de Saint-Charles, Place V. Hugo, 13331 Marseille Cedex 3 (France), et*

² *Systèmes Energétiques et Transferts Thermiques, U.A. 1168 C.N.R.S., UER de Physique, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, Rue H. Poincaré, 13397 Marseille Cedex 13 (France)*

(Reçu le 28 mai 1986)

ABSTRACT

A research programme has been established on thermal energy storage materials for potential domestic use ($T < 200^{\circ}\text{C}$); the temperatures and melting enthalpies of urea and of some urea-based eutectic mixtures were measured by differential thermal analysis.

Urea was contained in a gas-tight cell and partial decomposition was observed after several heating-cooling cycles; this corresponded to the decrease in both temperature and enthalpy of fusion to constant values. T_{fus} varied from 133 to 123°C and ΔH_{fus} from 14.5 to 10.8 kJ mol^{-1} .

The following eutectic mixtures were investigated in the present work

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaCl}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaBr}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaI}$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{KCl}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{KBr}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{KI}$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaNO}_3$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{KNO}_3$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaBr} + \text{KBr}$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaI} + \text{KI}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$	

The following enthalpies of fusion, in kJ mol^{-1} , were obtained at the corresponding temperatures:

11.6 at 109.5°C	3.9 at 63.5°C	2.65 at 34°C
12.38 at 116.5°C	12.45 at 107.5°C	10.48 at 86.5°C
10.81 at 84.5°C	13.2 at 108.5°C	3.98 at 51°C
1.1 at 28°C	10.4 at 78.5°C	

The same enthalpies were calculated from the enthalpies of phase transition and heat capacities of the pure components.

The present study, together with another current study on the heat capacities of the same mixtures, will allow an evaluation of the amount of thermal energy stored by these materials in the temperature range $30\text{--}150^{\circ}\text{C}$.

* Adresse présente: Département de physique, Université de Téhéran, Iran.

RESUME

Un programme d'étude des matériaux susceptibles d'être employés comme stockeurs d'énergie thermique dans le domaine des applications domestiques ($T < 200^{\circ}\text{C}$) nous a conduit à déterminer, par analyse thermique différentielle, les températures et les enthalpies de fusion de l'urée et de quelques mélanges eutectiques à base d'urée.

En cellule étanche, au cours des premiers cycles chauffage-refroidissement, la décomposition partielle de l'urée se traduit par une diminution de sa température et de son enthalpie de fusion; ces grandeurs tendent vers des valeurs constantes comme nous avons pu le constater après une vingtaine de cycles: T_{fus} passe de 133 à 123°C et ΔH_{fus} de $14,5$ à $10,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Les mélanges eutectiques qui ont fait l'objet de cette étude sont:

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaCl}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaBr}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaI}$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{KCl}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{KBr}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{KI}$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaNO}_3$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{KNO}_3$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaBr} + \text{KBr}$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaI} + \text{KI}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$	

Nous avons obtenu, pour l'enthalpie de fusion de chacun de ces mélanges à la composition eutectique, les valeurs suivantes exprimées en kJ mol^{-1} :

11,6 à $109,5^{\circ}\text{C}$	3,9 à $63,5^{\circ}\text{C}$	2,65 à 34°C
12,38 à $116,5^{\circ}\text{C}$	12,45 à $107,5^{\circ}\text{C}$	10,48 à $86,5^{\circ}\text{C}$
10,81 à $84,5^{\circ}\text{C}$	13,2 à $108,5^{\circ}\text{C}$	3,98 à 51°C
1,1 à 28°C	10,4 à $78,5^{\circ}\text{C}$	

Ces mêmes enthalpies ont été calculées à partir des valeurs des enthalpies de changement d'état et des capacités calorifiques des constituants purs.

Cette étude ainsi que celle, en voie d'achèvement, sur les capacités calorifiques de ces mêmes mélanges nous permettra de faire le bilan de l'énergie thermique stockée par ces matériaux sur le domaine de température 30 – 150°C .

INTRODUCTION

Les efforts déployés ces dernières années en vue d'améliorer le rendement des filières de conversion de l'énergie ont entraîné un important développement des recherches dans le domaine de la thermodynamique; ceci est particulièrement net en ce qui concerne les procédés de stockage thermique de l'énergie dont le principe de base a été maintes fois décrit.

De grandes difficultés ont été rencontrées dans l'établissement des projets de stockage thermique de l'énergie et l'une des principales paraît, sans aucun doute, être celle liée au choix du matériau de stockage. En effet, ce matériau doit remplir de nombreuses conditions: physico-chimiques, économiques, écologiques, qui peuvent sembler, au premier abord, contradictoires. Parmi toutes les conditions que doit respecter un tel matériau citons:

(a) des capacités calorifiques à l'état liquide comme à l'état solide ainsi que des enthalpies de changement d'état aussi élevées que possible,

(b) une stabilité chimique telle que la corrosion des conteneurs et les risques de pollution ne deviennent pas rapidement des problèmes insurmontables,

(c) un prix de revient suffisamment bas pour que le procédé reste compétitif.

L'analyse des diverses filières énergétiques où le stockage thermique de l'énergie serait intéressant, montre que la prise en compte des seuls corps purs comme matériau de stockage n'offre pas un choix suffisant; en effet il faut que ce matériau présente sa meilleure efficacité sur une plage de température limitée par la température du générateur de chaleur placé en amont, d'une part, et par celle du système de conversion placé en aval, d'autre part; pour élargir ce choix il est indispensable de prendre en compte les mélanges de corps purs et, en particulier, les mélanges eutectiques [1]. Dans le cadre du stockage thermique de l'énergie une liste très complète des mélanges eutectiques binaires et ternaires a été établie et ceux-ci ont été critiqués par Janz et coll. [2]; cette étude nous a servi de base pour le présent travail.

Dans le domaine du stockage thermique de l'énergie à usage domestique ($T < 200^{\circ}\text{C}$), l'emploi de mélanges eutectiques à base d'urée est envisageable puisque ce produit, fabriqué industriellement et relativement bon marché, ne pose pas de problèmes majeurs de pollution et présente une température de fusion voisine de 130°C . Dans ce qui suit nous indiquons les résultats expérimentaux relatifs aux enthalpies de fusion de mélanges eutectiques constitués d'urée et de quelques sels inorganiques; il est évident que ces résultats dépassent le simple cadre du stockage thermique de l'énergie puisque si, a priori, on peut raisonnablement espérer utiliser le mélange $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaCl}$ il n'en est pas de même du mélange $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaI}$ pour des raisons économiques. L'ensemble de ces résultats constitue donc une contribution à l'étude thermodynamique des mélanges à base d'urée pour lesquels les informations thermodynamiques sont encore très fragmentaires.

Notre étude a porté sur les mélanges eutectiques suivants:

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaCl}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{KCl}$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaBr}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{KBr}$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaI}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{KI}$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaNO}_3$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{KNO}_3$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaBr} + \text{KBr}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaI} + \text{KI}$
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$	

Dans quelques cas nous avons dû préciser la composition du mélange eutectique avant d'en déterminer l'enthalpie de fusion.

METHODE EXPERIMENTALE

Pour déterminer l'enthalpie de fusion de ces mélanges deux techniques étaient à notre disposition, l'enthalpimétrie à chute et l'analyse thermique

différentielle. La première qui a été très souvent utilisée, nécessite un calorimètre isopéribolique et permet d'obtenir directement l'incrément enthalpique entre les deux températures T_0 et T_1 (avec $T_0 < T_{\text{fus}} < T_1$) mais ne conduit qu'indirectement à l'enthalpie de fusion. En effet la variation d'enthalpie enregistrée (ΔH) correspond à la somme de trois termes soit:

$$\Delta H = (m_A/M_A) \left\{ \int_{T_0}^{T_{\text{fus}}} C_{pA,\text{sol}} dT + \Delta H_{\text{fus},A} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_1} C_{pA,\text{liq}} dT \right\}$$

relation dans laquelle m_A et M_A sont respectivement la masse de l'échantillon A et sa masse molaire.

Des mesures complémentaires sont alors nécessaires pour évaluer les deux termes dans lesquels interviennent les capacités calorifiques molaires de A à l'état solide ($C_{pA,\text{sol}}$) et à l'état liquide ($C_{pA,\text{liq}}$).

Pour la présente étude nous avons préféré utiliser l'analyse enthalpique différentielle. Elle conduit directement à la température de fusion de A ($T_{\text{fus},A}$) et à son enthalpie de changement d'état ($\Delta H_{\text{fus},A}$), en outre, elle permet, par analyse du thermogramme obtenu, de savoir si le mélange étudié est à la composition eutectique.

Appareillage

Le calorimètre utilisé pour cette étude (DSC111 de la société SETARAM) est un appareil basé sur le même principe que le microcalorimètre E. Calvet. Il possède deux microfluxmètres montés en différentiel dans lesquels sont logées des cellules cylindriques de 6 mm. de diamètre et de 12 mm. de longueur. Pour ce travail nous avons employé des cellules en acier inoxydable fermées d'une manière étanche par un joint en aluminium. Les prises d'essai sont de l'ordre de 150 mg et les vitesses de chauffage et de refroidissement évoluent entre 120 et 60°C h⁻¹.

Étalonnage

Chaque fluxmètre est étalonné d'une manière indépendante à l'aide de deux techniques différentes.

(a) Par effet Joule: au cours d'une montée en température, à intervalles de temps réguliers, une résistance électrique placée dans la cellule expérimentale permet de dissiper une puissance connue (W) pendant un temps t ; cet effet thermique (Q) qui se traduit par un thermogramme de surface S conduit à la détermination de la constante d'étalonnage ($K = Q/S$) de l'appareil sur tout le domaine de température balayé ($K = f(T)$).

(b) Par fusion d'un corps pur: cet étalonnage s'effectue très facilement en remplaçant, lors d'une montée en température, la cellule contenant l'échantillon à étudier par une cellule contenant une masse bien déterminée d'un

corps pur dont la température et l'enthalpie de fusion sont connues avec précision.

Pour l'étude entreprise nous avons retenu comme corps étalon les trois métaux suivant: le gallium, l'indium et l'étain qui fondent respectivement à 29,76, 156,6 et 231,9°C et dont les enthalpies de fusion sont 5,59₀, 3,26₄ et 7,02₉ kJ mol⁻¹ [3]. Cet étalonnage secondaire, rapide et pratique, doit être considéré comme un contrôle de l'étalonnage par effet Joule. Pour une même température, l'écart entre les constantes d'étalonnage obtenues par ces deux techniques est toujours inférieur à 0,5%.

La température expérimentale de la cellule est repérée à l'aide d'un thermocouple Pt/Pt + Rh 10% en masse dont une des soudures est placée dans le bloc calorimétrique; celle-ci est aussi contrôlée lors de l'étalonnage par fusion de corps purs.

Précision

Sur ce domaine de température, la précision avec laquelle sont obtenues les enthalpies et les températures de fusion dépend essentiellement de l'allure du thermogramme c'est-à-dire du comportement thermique du matériau étudié. Dans le cas d'une fusion franche l'enthalpie de fusion est déterminée à mieux que 1% et la température à 0,5°C près. Par contre si le mélange n'est pas parfaitement à la composition eutectique ou si une décomposition survient, l'incertitude sur les mesures en est grandement affectée. A chaque résultat, traité donc comme un cas particulier, est attachée l'incertitude estimée.

Pureté des matériaux et préparation des échantillons

Toutes nos mesures ont été effectuées avec des produits de grande pureté. Cette exigence qui nous éloigne des conditions industrielles d'emploi de ces matériaux, présente l'avantage de nous permettre de comparer nos résultats à ceux déjà publiés ou encore à des valeurs pouvant être estimées par le calcul.

L'urée et tous les sels utilisés ont une pureté de 99,5% et ont été fournis par la société Merck. Suivant leur nature, les sels sont traités avant leur emploi (déshydratation) et le conditionnement des cellules a été effectué en boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié. Les cellules en acier inoxydable sont rendues étanches par sertissage du couvercle par l'intermédiaire d'un joint en aluminium.

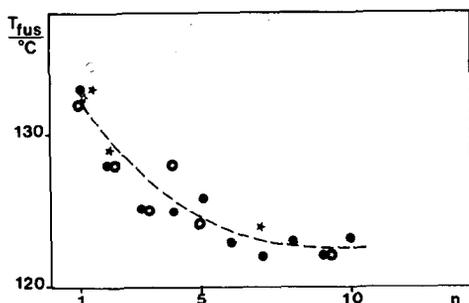


Fig. 1. Température de fusion ($T_{fus}/^{\circ}\text{C}$) de l'urée en fonction du nombre de cycles (n).

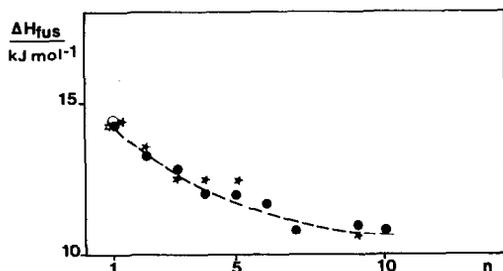


Fig. 2. Enthalpie de fusion ($\Delta H_{fus}/\text{kJ mol}^{-1}$) de l'urée en fonction du nombre de cycles (n).

(b) Pour les expériences suivantes, faites en nombre variable sur les mêmes échantillons, l'enthalpie et la température décroissent rapidement (voir Fig. 1 et 2) pour se stabiliser au-delà d'une dizaine d'essais aux valeurs suivantes ($\Delta H_{fus} = 10,8 \pm 0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $T_{fus} = 123 \pm 3^{\circ}\text{C}$). Il faut remarquer que la forme très étalée du thermogramme de fusion rend délicate la détermination de la température de fusion.

L'examen critique de tous ces résultats révèle une diminution importante de l'enthalpie (celle-ci passe de 14,5 à 10,8 kJ mol^{-1}) et de la température de fusion de l'urée. Toutefois, et ceci est en accord avec la loi d'action de masse appliquée à un système fermé, ces deux grandeurs tendent vers des valeurs limites. Remarquons que la valeur de l'enthalpie de première fusion de l'urée que nous proposons est supérieure à celle publiée par Cantor [4] (13,9 kJ mol^{-1}) mais en accord avec celle donnée par Miller et Dittmar [5] (14,5 kJ mol^{-1}).

(2) Les mélanges eutectiques

Les compositions retenues pour la fabrication de ces mélanges sont celles fournies par Janz dans sa compilation [1]. Il faut remarquer que pour quelques mélanges, les thermogrammes obtenus par analyse thermique différentielle diffèrent singulièrement de ceux habituellement observés pour

TABLEAU 2

Températures et enthalpies de fusion de mélanges eutectiques à base d'urée

Matériau A + B + C	Fractions molaires		T_{fus} (°C)	$H_{\text{fus(A)}}$ (kJ mol ⁻¹)	$H_{\text{fus(B)}}$ (kJ mol ⁻¹)	$H_{\text{fus(C)}}$ (kJ mol ⁻¹)	$H_{\text{fus(exp)}}$ (kJ mol ⁻¹)	$H_{\text{fus(calc)}}$ (kJ mol ⁻¹)	$\partial(H_{\text{fus}})/H_{\text{fus}}$
	X(A)	X(B)							
Ur + NaCl	0,905	0,095	109,5	10,8	18,2		11,6	11,5	-0,01
Ur + NaBr	0,795	0,205	63,5	10,8	22,4		3,9	13,2	2,38
Ur + NaI	0,805	0,195	34,0	10,8	18,2		2,7	12,2	3,62
Ur + NaNO ₃	0,775	0,225	84,5	10,8	17,2		10,8	12,2	0,13
Ur + KCl	0,910	0,090	116,5	10,8	16,8		12,4	11,3	-0,08
Ur + KBr	0,885	0,115	107,5	10,8	18,7		12,5	11,7	-0,06
Ur + KI	0,825	0,175	86,5	10,8	16,2		10,5	11,7	0,12
Ur + KNO ₃	0,850	0,150	108,5	10,8	6,9		13,0	10,2	-0,22
Ur + KBr + NaBr	0,790	0,015	0,195	10,8	20,5	22,3	4,0	13,2	2,31
Ur + KI + NaI	0,790	0,030	0,180	10,8	15,1	18,2	1,1	12,3	10,15
Ur + KNO ₃ + NaNO ₃	0,707	0,070	0,223	10,8	7,5	17,0	10,4	12,0	0,15

Ur = urée, $H_{\text{fus(A)}}$ = enthalpie de fusion de A, $H_{\text{fus(exp)}}$ = valeur expérimentale de l'enthalpie de fusion du mélange, $H_{\text{fus(calc)}}$ = valeur calculée de l'enthalpie de fusion du mélange.

des mélanges eutectiques. Nous en avons conclu qu'il y avait une incertitude sur la composition eutectique annoncée. Dans ce cas, nous avons étudié la fusion de plusieurs mélanges de composition voisine et, par interpolation, nous en avons déduit la composition eutectique réelle. Pour ces systèmes les coordonnées du point eutectique figurent dans le Tableau 2. Nous avons aussi mentionné dans ce tableau l'enthalpie de fusion de chacun des constituants du mélange ainsi que les valeurs expérimentale et calculée de l'enthalpie de fusion de chaque mélange eutectique.

Cette dernière valeur de l'enthalpie de fusion du mélange eutectique ΔH_{fus} a été obtenue en acceptant l'hypothèse de l'additivité des enthalpies de fusion ($\Delta H_{\text{fus},i,\text{TE}}$) à la température de fusion de l'eutectique (T_{E}), de chacun des constituants i . Un tel calcul que nous avons déjà mis en oeuvre pour des mélanges de sels fondus [6] peut être symbolisé par la relation:

$$\Delta H_{\text{fus}} = \sum X_i \Delta H_{\text{fus},i,\text{TE}}$$

Pour ce faire nous avons utilisé, pour chaque sel, les valeurs des enthalpies de fusion ΔH_{fus} , de transition ΔH_{tr} , des capacités calorifiques molaires à l'état solide $C_{p\text{sol}}$ et liquide $C_{p\text{liq}}$, des températures de changement d'état T_{fus} et T_{tr} , reportées ci-dessous:

(1) pour le chlorure de sodium [7]:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{fus}} &= 28,16 \text{ kJ mol}^{-1} & T_{\text{fus}} &= 1074 \text{ K} \\ C_{p\text{sol}} &= 45,94 + 16,32 \times 10^{-3} T / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ C_{p\text{liq}} &= 77,764 + 7,531 \times 10^{-3} T / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

(2) pour le bromure de sodium [7]:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{fus}} &= 25,52 \text{ kJ mol}^{-1} & T_{\text{fus}} &= 1020 \text{ K} \\ C_{p\text{sol}} &= 47,924 + 13,313 \times 10^{-3} T / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ C_{p\text{liq}} &= 62,34 / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

(3) pour l'iodure de sodium [7]:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{fus}} &= 23,60 \text{ kJ mol}^{-1} & T_{\text{fus}} &= 933 \text{ K} \\ C_{p\text{sol}} &= 48,877 + 12,048 \times 10^{-3} T / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ C_{p\text{liq}} &= 64,85 / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

(4) pour le chlorure de potassium [7]:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{fus}} &= 26,28 \text{ kJ mol}^{-1} & T_{\text{fus}} &= 1044 \text{ K} \\ C_{p\text{sol}} &= 40,016 + 25,468 \times 10^{-3} T + 3,648 \times 10^5 T^{-2} / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ C_{p\text{liq}} &= 73,60 / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

(5) pour le bromure de potassium [7]:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{fus}} &= 25,52 \text{ kJ mol}^{-1} & T_{\text{fus}} &= 1007 \text{ K} \\ C_{p\text{sol}} &= 69,170 - 45,563 \times 10^{-3} T + 6,472 \times 10^5 T^{-2} + 45,019 \times 10^{-6} T^2 / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ C_{p\text{liq}} &= 69,87 / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

(6) pour l'iodure de potassium [7]:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{fus}} &= 24,02 \text{ kJ mol}^{-1} & T_{\text{fus}} &= 954 \text{ K} \\ C_{p\text{sol}} &= 38,836 + 28,920 \times 10^{-3} T + 4,929 \times 10^5 T^{-2} / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

$$C_{p,\text{liq}} = 72,38/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

(7) pour le nitrate de sodium [8]:

$$\Delta H_{\text{fus}} = 15,10 \text{ kJ mol}^{-1} \quad T_{\text{fus}} = 583 \text{ K}$$

$$\Delta H_{\text{tr}} = 4,42 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad T_{\text{tr}} = 549 \text{ K (transition structurale I} \rightleftharpoons \text{II)}$$

$$C_{p,\text{liq}} = 139,06/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{p(\text{I})} = 139,66/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{p(\text{II})} = 7,56 + 263 \times 10^{-3} T/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

(8) pour le nitrate de potassium [8]:

$$\Delta H_{\text{fus}} = 10,02 \text{ kJ mol}^{-1} \quad T_{\text{fus}} = 609 \text{ K}$$

$$\Delta H_{\text{tr}} = 5,08 \text{ kJ mol}^{-1} \quad T_{\text{tr}} = 403 \text{ K (transition structurale I} \rightleftharpoons \text{II)}$$

$$C_{p,\text{liq}} = 142,46/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{p(\text{I})} = 77,14 + 108 \times 10^{-3} T/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{p(\text{II})} = 23,44 + 222 \times 10^{-3} T/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Pour l'urée nous avons adopté la valeur expérimentale moyenne de 10,80 kJ mol⁻¹. Pour ce constituant, n'en connaissant pas encore les capacités calorifiques, nous n'avons pas pu calculer la valeur de son enthalpie de fusion à la température de l'eutectique; mais les différences entre les températures des mélanges eutectiques étudiés et celle de la fusion de l'urée étant en général faibles, les corrections apportées à l'enthalpie de fusion doivent, par conséquent, être peu importantes.

Ces calculs attirent les deux remarques importantes suivantes:

(a) Le choix de 10,8 kJ mol⁻¹ pour l'enthalpie de fusion de l'urée est arbitraire, il est motivé par le fait que tous les mélanges sont fondus une première fois afin d'être homogénéisés avant de réaliser la première mesure de l'enthalpie de fusion; il nous a donc semblé plus logique de retenir cette valeur plutôt que 14,5 kJ mol⁻¹, valeur obtenue à la première fusion.

(b) Le calcul de l'enthalpie de fusion des sels purs a des températures aussi éloignées de leur température normale de fusion ne peut se faire qu'en introduisant des valeurs de la capacité calorifique molaire à l'état sous-refroidi; pour ces sels, aucune valeur expérimentale à l'état sous-refroidi n'étant disponible, nous avons été amené à utiliser des grandeurs obtenues en extrapolant la courbe $C_{p,\text{liq}} = f(T)$ à des températures inférieures à la température de fusion. Cette hypothèse sur la capacité calorifique à l'état sous-refroidi peut paraître discutable quand elle est étendue à des domaines de températures aussi larges.

Il ressort du Tableau 2 que l'accord entre les valeurs calculées et mesurées, n'est pas totalement satisfaisant. Pour certains mélanges l'écart est si important—par exemple pour les mélanges contenant du bromure de sodium ou/(et) de l'iodure de sodium—qu'il nous a semblé indispensable d'effectuer des contrôles supplémentaires: les nouveaux résultats ont confirmé les précédents.

CONCLUSION

A l'issue de ces mesures, plusieurs remarques peuvent être faites:

(a) l'écart entre les enthalpies de fusion des mélanges eutectiques contenant du bromure et de l'iodure de sodium est très grand et surprenant,

(b) la prévision des enthalpies de fusion ne peut être faite qu'avec prudence et une détermination expérimentale reste donc toujours indispensable,

(c) pour leur utilisation comme matériaux de stockage, du point de vue thermodynamique, un jugement définitif sur l'intérêt de ces mélanges ne pourra être porté que lorsque les mesures en cours de leurs capacités calorifiques en fonction de la température seront achevées.

De plus, une étude thermodynamique plus ample de ce type de système doit être entreprise pour expliquer les écarts remarquables entre les enthalpies de fusion calculées et mesurées, écarts qui sont le reflet de structures liquides vraisemblablement différentes d'un mélange à l'autre.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.P. Bros et M. Gaune-Escard, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.*, 15 (1978) 99.
- 2 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.
- 3 R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser et K.K. Kelley, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, American Society of Metals, Metals Park, OH, 1973.
- 4 S. Cantor, *Thermochim. Acta*, 26 (1978) 39.
- 5 F.W. Miller et H.R. Dittmar, *J. Am. Chem. Soc.*, 56 (1934) 848.
- 6 J.P. Bros et M. Gaune-Escard, *Rev. Phys. Appl.*, 14 (1979) 107.
- 7 I. Barine et O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, 1973.
- 8 M. Gaune-Escard, G. Hatem, Y. Fouque et J.P. Bros, *CODATA Bull.*, 58 (1985) 104.