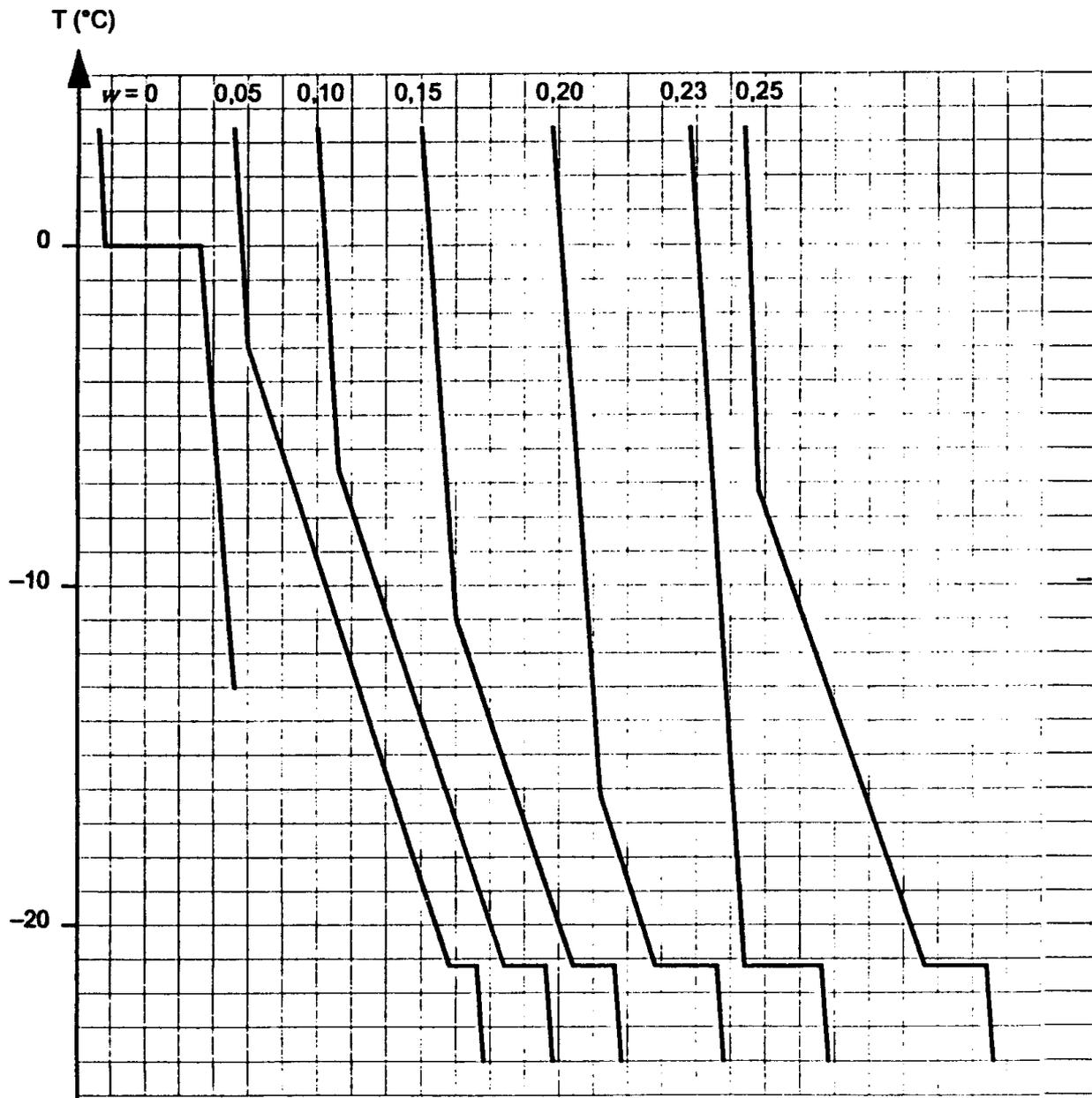


Problème IV :

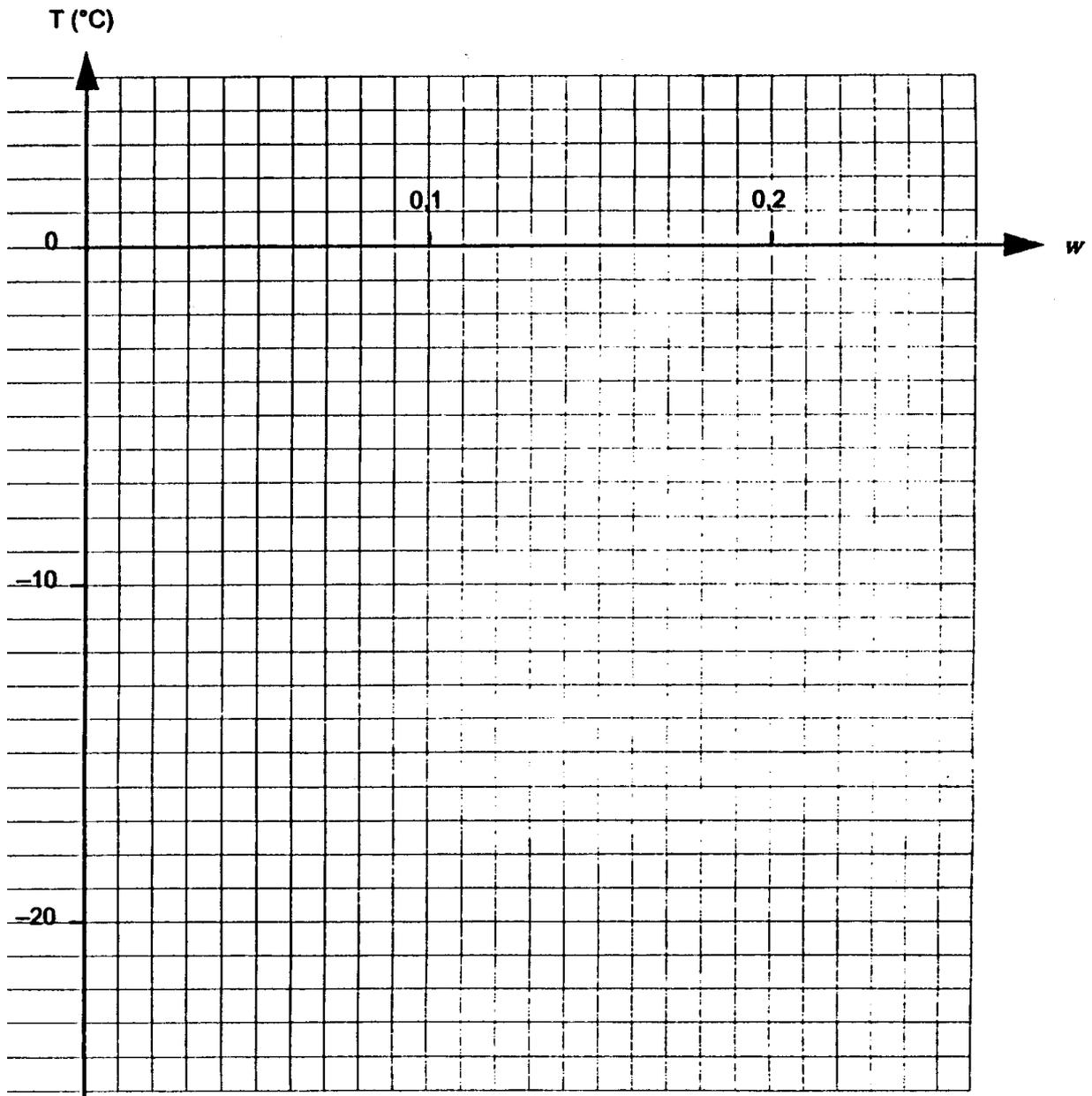
Analyse de quelques opérations courantes en travaux pratiques

Le chlorure de sodium est parfois utilisé pour constituer des mélanges réfrigérants glace-sel. L'annexe présente un réseau de diagrammes d'analyse thermique pour des mélanges eau-NaCl de différentes fractions massiques en sel (masse de NaCl/masse du mélange). Chaque courbe est obtenue en représentant l'évolution au cours du temps, lors d'un refroidissement isobare, de la température d'un système eau-NaCl, dont la fraction massique en NaCl est indiquée en haut de la courbe.

- 1- Grâce à ce réseau, représenter à droite du réseau fourni en annexe le diagramme de cristallisation (binaire liquide-solide) isobare $T = f(w)$ (où w est la fraction massique de NaCl dans le mélange) pour les mélanges eau-NaCl de fraction massique w comprise entre 0 et 0,25. (Echelle : 5 cm pour 10 K et 5 cm pour $w = 0,1$). Une justification très soignée du tracé est attendue.
- 2- Identifier clairement sur le diagramme précédent les différents domaines limités par les courbes sachant que l'eau et le chlorure de sodium forment un hydrate de formule $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- 3- Dans une enceinte supposée adiabatique et maintenue à pression atmosphérique, on introduit 95 g de glace à 0°C et 5 g de NaCl à 0°C . On observe une fusion partielle de la glace et la dissolution de NaCl dans l'eau. Parmi les fonctions d'état suivantes : U, H, F, G et S, laquelle reste constante au cours de la fusion ? Pourquoi ?
- 4- En considérant que la capacité thermique à pression constante C_p du système est constante et vaut $500 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, en négligeant l'enthalpie standard de dissolution de NaCl dans l'eau et en considérant que l'enthalpie standard de fusion de la glace à 0°C $\Delta_{\text{fusion}}H^\circ$ vaut $6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, déterminer la relation littérale existant entre la température atteinte à l'équilibre dans le système et la masse de solution aqueuse obtenue puis la relation numérique $T = f(w)$ existant entre la température atteinte à l'équilibre et la fraction massique de NaCl dans la phase liquide.
 $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 5- En superposant le graphe de cette fonction $T = f(w)$ au diagramme de cristallisation précédemment établi, en déduire la température d'équilibre T_e du système, la fraction massique de NaCl dans la phase liquide et la masse de glace fondue.



Problème



Correction :

- 1- Pour $w = 0$, la courbe d'analyse thermique correspond au refroidissement de l'eau pure. Initialement l'eau liquide est refroidie, la variance étant de $1 + 2 - 1$ (1 constituant + T,P - 1 phase) soit de 2. La pression étant fixée (diagramme isobare), la variance réduite v' est de 1. La température peut donc varier de façon arbitraire. La pente de la courbe est inversement proportionnelle à la capacité à pression constante de l'eau liquide car :

$$\frac{\delta Q}{dt} = \alpha = C_p^{\text{eau liq}} \cdot \frac{dT}{dt} \quad \text{soit} \quad \frac{dT}{dt} = \frac{\alpha}{C_p^{\text{eau liq}}}$$

Lorsque le premier cristal de glace apparaît, une seconde phase apparaît. La variance est alors de 1 (1 constituant + T,P - 2 phases), la variance réduite, la pression étant fixée, est donc nulle. On observe un pallier à 0°C : il s'agit de la cristallisation de l'eau !

Lorsque la dernière goutte de liquide disparaît, la variance est égale à 2 (on n'a plus qu'une seule phase), la pression étant fixée, la variance réduite est de 1, la température peut à nouveau varier de façon arbitraire. La pente de la courbe est inversement proportionnelle à la capacité à pression constante de l'eau solide.

Pour $w \neq 0$ et $w \neq 0,23$, on observe le refroidissement d'un mélange initialement liquide, la variance étant de 3 (2 constituants + T,P - 1 phase), la variance réduite de 2. La température peut varier de façon arbitraire.

Lorsque le premier cristal apparaît (eau solide), la variance est de 2 (2 constituants + T,P - 2 phases), la variance réduite de 1. La température peut encore varier de façon arbitraire. On observe une rupture de pente car la cristallisation est un processus exothermique (la fusion étant endothermique), la diminution de température étant alors moins importante tant que l'eau cristallise.

Lorsque le premier cristal de NaCl apparaît à son tour, on est en présence de 3 phases :

- une phase liquide ;
- 2 phases solides distinctes car l'eau et le chlorure de sodium ne sont pas miscibles à l'état solide ;

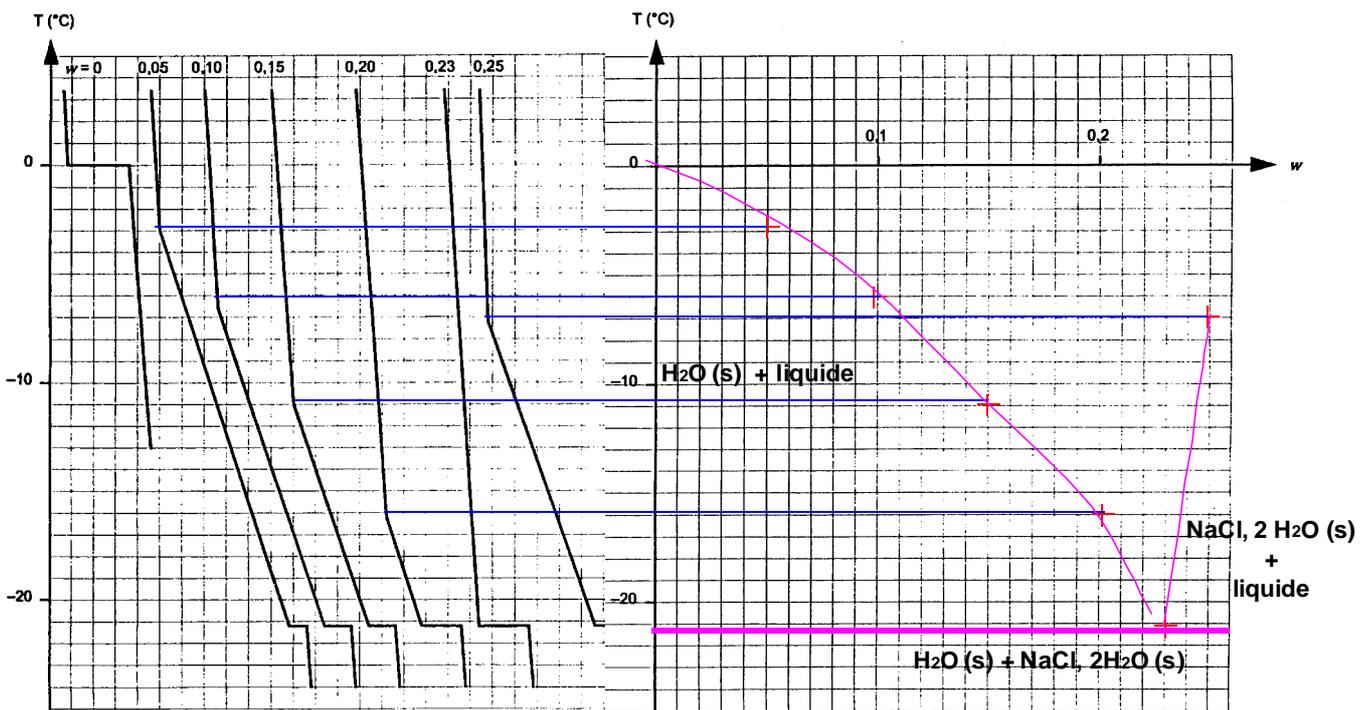
La variance est alors de 1 (2 constituants + T,P - 3 phases), la pression étant fixée, la variance réduite est nulle. La température est alors fixée tant que les 3 phases coexistent, on observe alors un pallier. La température est celle de l'eutectique : $-21,2^\circ\text{C}$.

Problème

Lorsque la phase liquide a disparu, il y a alors refroidissement de 2 phases solides non miscibles, la variance étant de 2 ($2 \text{ constituants} + T, P - 2$), la variance réduite de 1, la température varie à nouveau de façon arbitraire.

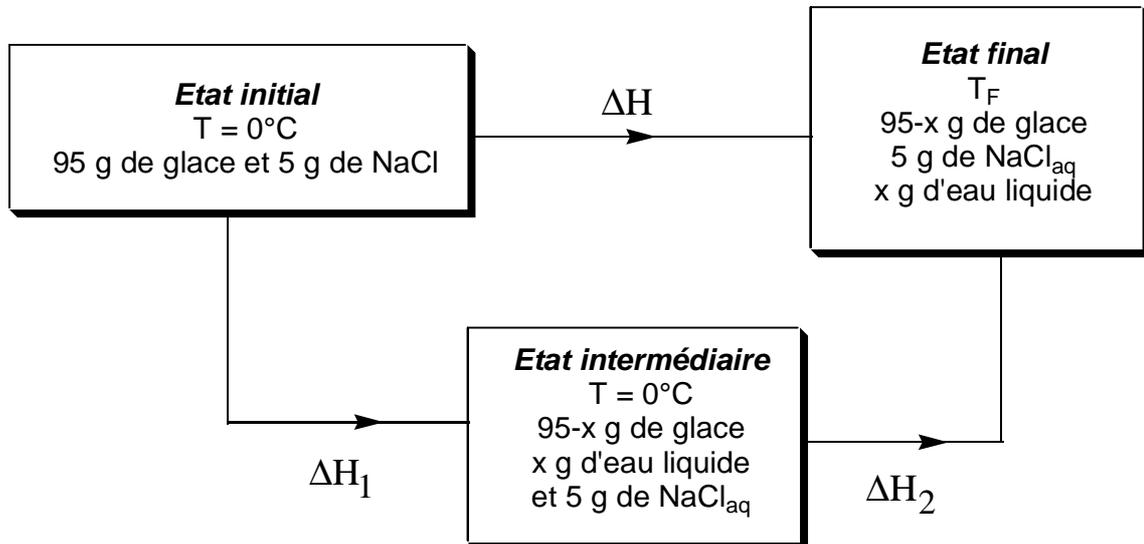
Pour $w = 0,23$, il s'agit de la composition massique de l'eutectique car le palier est observé à $-21,2^\circ\text{C}$. La courbe d'analyse thermique est similaire à celle du corps pur, car la présence des 3 phases à $T = -21,2^\circ\text{C}$ entraîne que la variance réduite est nulle.

- 2- La courbe de *liquidus* sépare la phase liquide de la phase présentant un solide en équilibre avec le liquide. Il s'agit également de la courbe représentant les températures de début de cristallisation ou de fin de liquéfaction. La courbe de *solidus* est la courbe délimitant la phase où tout est solide du reste. Il s'agit également de la courbe représentant les températures de fin de cristallisation ou de début de liquéfaction. On identifie les différents domaines sur le diagramme tracé.



- 3- La transformation est adiabatique et isobare. Elle est donc isoenthalpique. H reste constante au cours de la fusion.

- 4- On considère le cycle thermochimique suivant, seul l'eau solide apparaissant d'après le diagramme binaire solide-liquide eau/NaCl :



On a donc :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \text{ car transformation adiabatique}$$

$$\text{avec } \Delta H_1 = \frac{x}{18} \cdot \Delta_{\text{fusion}}H^\circ$$

$$\text{et } \Delta H_2 = C_p \cdot \Delta T = C_p \cdot (T_F - 0)$$

$$w = \frac{5}{5+x} \text{ soit } x = \frac{5 \cdot (1-w)}{w}$$

$$\frac{5 \cdot (1-w)}{18}$$

$$0 = \frac{w}{18} \cdot \Delta_{\text{fusion}}H^\circ + C_p \cdot T_F$$

$$\text{soit } T_F = - \frac{\frac{5 \cdot (1-w)}{18} \cdot \Delta_{\text{fusion}}H^\circ}{C_p} = \frac{5 \times 6000}{18 \times 500} \cdot \left(1 - \frac{1}{w}\right) = \frac{10}{3} \cdot \left(1 - \frac{1}{w}\right)$$

- 5- L'intersection de la fonction $T_F = \frac{10}{3} \cdot \left(1 - \frac{1}{w}\right)$ et de la courbe de liquidus $T = f(w_L)$ permet

d'en déduire la température d'équilibre T_e :

$$T_e = -15^\circ\text{C} ; w = 0,19 \text{ et } x = 2,2 \text{ g}$$