pas atteinte ? Si Benz était seul, il ne fondrait pas, mais il n'est pas seul, il est en contact avec un liquide. Cette fusion s'apparente à une dissolution dans ce liquide.

- En continuant de se réchauffer, le mélange atteint le point B. Ce point se trouve sur une ligne horizontale du diagramme, le dernier cristal de Benz est en train de fondre. Le liquide possède alors la même fraction molaire de Benz que le mélange initial.

Cette explication est délicate à comprendre pour les étudiants qui n'ont pas compris ce qu'est l'eutectique. Ils doivent également accepter l'idée que, lors du réchauffement, l'eutectique fond à température constante, alors que Benz fond à température croissante.

Note sur l'intérêt du conditionnement préalable à cette expérience de réchauffement

Nous avons commencé cette sous-partie en expliquant que l'étude du réchauffement devait être précédée d'un conditionnement. Il est intéressant de comprendre l'intérêt de celui-ci.

Pour préparer le tube, le mélange d'une spatule de Sté et quelques spatules de Benz ne conduit pas à la description microscopique du point F_G que nous avons détaillée ci-dessus. En revanche, après avoir été fondu, ce mélange s'est homogénéisé (éventuellement par agitation) puisque les liquides sont miscibles. Lors du refroidissement (déjà décrit § 3.1), le système s'est structuré lors de la solidification de l'eutectique. Le conditionnement a donc consisté à faire passer le système d'un état quelconque à l'état micro-organisé en cristaux d'eutectique et en cristaux de Benz pur.

4 Comparaison de diagrammes solide-liquide

Dans une séquence d'enseignement, il est recommandé de ne pas s'arrêter à l'étude d'un cas, même si son étude a été détaillée. En effet, afin que les élèves puissent comprendre le caractère général d'un phénomène, il est indispensable qu'ils aient pu voir d'autres cas pour qu'ils se construisent une généralité qui leur permettra de traiter seuls de nouvelles situations. Voyons donc le mélange H_2O/NaCl préparé à partir de glace et de sel.

La situation impliquant un diagramme solide-liquide à laquelle les élèves sont le plus susceptibles d'être confrontés dans la vie quotidienne est probablement la situation du mélange eau/chlorure de sodium. Tous les élèves ont entendu parler du déneigement au sel[1] qui peut être reproduit avec de la glace et étudié en classe.

1. 17 % du chlorure de sodium produit en France sert au déneigement des routes (jusqu'à –10 °C). C'est 44 % aux USA ! Le chlorure de calcium est également utilisé, d'une part il est plus efficace puisqu'il déneige jusqu'à –20 °C, d'autre part, ce sel n'a aucune utilisation chimique, c'est un résidu de certaines activités industrielles.

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

4.1 Présentation du diagramme

Le diagramme binaire NaCl/H_2O est compliqué par l'existence de l'hydrate[1] NaCl, $2H_2O$, mais la partie limitée aux fractions molaires en sel inférieures à $x = 0{,}25$ possède la même forme que le diagramme établi ci-dessus. Nous ne travaillerons que sur cette partie.

La similarité avec le diagramme binaire de la figure 31.1 cache quelques difficultés supplémentaires. En effet :

- Le mélange de NaCl et d'eau est habituellement considéré comme une dissolution alors que les diagrammes binaires utilisent le terme de fusion.
- De l'interaction NaCl – eau, il résulte la formation d'ions, ce qui n'est le cas d'aucun des deux acides précédemment évoqués.
- NaCl n'est pas liquide aux températures auxquelles les élèves ont des repères.

Ces différences peuvent se révéler bloquantes pour que les élèves transfèrent les connaissances du diagramme binaire acide stéarique/acide benzoïque à celui NaCl/H_2O. En conséquence, ils ont besoin d'être aidés.

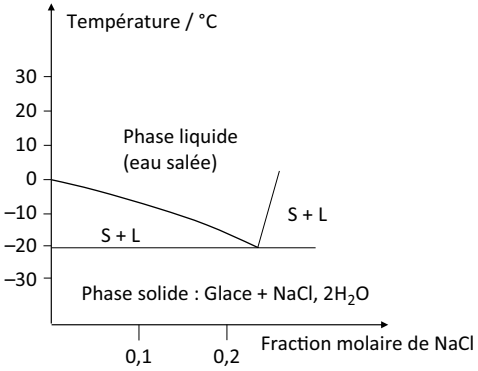

Figure 31.5 – Diagramme binaire H_2O/NaCl limité à sa partie $x < 0{,}25$.

4.2 Expérience

L'observation la plus marquante pour un élève est sans doute le refroidissement que subit un mélange constitué initialement de glace fondante à 0 °C et de sel à température ambiante, par exemple à 20 °C. Le résultat est un mélange qui peut atteindre –10 à –15 °C si suffisamment de sel est introduit (20 à 30 % en masse).

Interpréter ce refroidissement ne découle pas simplement de ce diagramme, ce qui est un handicap pour en montrer l'intérêt. Avant d'en arriver à l'interprétation de cette

1. Un hydrate est un cas particulier de ce qui s'appelle un « composé défini », c'est le cas du sulfate de cuivre pentahydraté. Il en apparaît dans de nombreux diagrammes binaires. Ils compliquent les diagrammes car tout se passe comme si le système n'était plus constitué de deux espèces chimiques, mais de plusieurs, chaque composé défini en étant une.

spectaculaire observation, examinons ce qui peut être dit du diagramme et qui est commun avec le diagramme binaire des acides vu ci-dessus.

Note : il est possible de prendre des mesures de température d'apparition d'un solide dans des mélanges NaCl/H_2O de fraction molaire variable qui permettrait de tracer le liquidus dans ce cas, mais il faudrait disposer d'un dispositif de refroidissement qui descende sous –20 °C. Ce n'est pas courant dans les laboratoires d'enseignement. Le mélange d'acides étudié au § 2 présente l'avantage que tous les points nécessaires sont au-dessus de la température ambiante, donc faciles à atteindre.

4.3 Lien avec le diagramme binaire

Les principaux repères (sur le diagramme) sur lesquels l'élève doit s'appuyer sont :

1. Pour une fraction molaire nulle en NaCl, la transition solide/liquide se fait à 0 °C. C'est normal puisqu'il s'agit d'eau pure. C'est un point de repère dont il ne faut pas se priver.

2. Pour une température plus basse que –23 °C, le mélange ne peut fondre quelle que soit la quantité de sel.

3. Pour des températures comprises entre 0 et –23 °C, il est possible de trouver des quantités de sel qui permettent que le mélange ait une phase liquide.

Ces trois remarques se généralisent à tous les diagrammes binaires de ce type et l'élève, en le constatant, pourra leur donner du sens et les utiliser dans des cas nouveaux.

4.4 Interprétation de la baisse de température

a) Un raisonnement classique (aspect qualitatif)

Comment interpréter la baisse de température du mélange initial glace + sel à 0 °C ? Les étapes du raisonnement sont les suivantes :

1. Le mélange initial de glace et de sel est-il à l'équilibre, c'est-à-dire est-il susceptible d'évoluer ? La réponse est non, il n'est pas à l'équilibre car ce mélange contient deux phases (phase H_2O(s) et phase NaCl(s)), or à chaque fois que deux phases sont à l'équilibre, le système est représenté par un point d'une des lignes du diagramme. Le diagramme n'ayant aucune ligne pour un mélange glace/sel à 0 °C, celui-ci doit évoluer.

2. Pour identifier le point du diagramme correspondant à cette situation, il faut connaître son abscisse ; celle-ci est donnée par la fraction molaire de sel dans le mélange. Par exemple, considérons un mélange constitué initialement de 100 g d'eau liquide + solide à 0 °C (n_{eau} = 100/18,01 = 5,55 mol) et de 57,3 g de sel à 20 °C (n_{sel} = 57,3/58,44 = 0,980 mol). La fraction molaire de sel est $x = \dfrac{n_{sel}}{n_{sel} + n_{eau}} = 0{,}150$.

3. La glace et le sel, en fondant, permettent au système de tendre vers son état d'équilibre qui est sur le liquidus au point d'abscisse x = 0,15. La température lue sur le diagramme est alors de –12 °C.

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

b) Force motrice du refroidissement (aspect quantitatif)

Ces étapes de la réflexion sont habituelles pour toute utilisation qualitative d'un diagramme binaire. Cependant, de nombreux élèves, même s'ils acceptent un tel raisonnement, continuent de se demander quelle est la « force motrice » du refroidissement, car ils ne connaissent pas de situation où un mélange devient spontanément plus froid que les deux constituants initiaux.

La réponse à une telle question fait appel à une notion dont nous n'avons pas encore parlé dans ce chapitre, il s'agit de l'enthalpie de fusion de la glace, également appelée chaleur latente de fusion, souvent notée L. Le raisonnement peut se décomposer ainsi :

1. Pour atteindre l'équilibre, le système est contraint de faire fondre de la glace, comme l'utilisation qualitative du diagramme l'a expliqué.

2. Faire fondre de la glace nécessite $L = 334$ J par gramme (de glace).

3. L'expérimentateur n'apporte pas de chaleur (absence de chauffage quand le sel et l'eau sont mélangés). C'est donc l'environnement de la glace (donc l'eau de fonte) qui fournit ces 334 $J.g^{-1}$. Ainsi, à chaque fois qu'un gramme de glace fond sans être chauffé, il faut que de l'eau cède de l'énergie, et donc refroidisse.

4. On peut se poser la question de savoir quelle masse de glace du mélange décrit au point (a) ci-dessus a dû fondre. Pour répondre à cette question, il faut commencer par calculer l'énergie Q qu'il faut prendre au mélange pour qu'il atteigne −12 °C.

$$Q = m_{eau}\, c_{eau}\, \Delta T + m_{sel}\, c_{sel}\, \Delta T'$$

$Q = 100 \times 4{,}20 \times ((-12) - 0) + 57{,}3 \times 0{,}63 \times ((-12) - 20) = -6{,}20.10^3$ J (le signe − fait apparaitre qu'il s'agit d'une énergie cédée).

Cette chaleur doit être comparée aux 334 $J.g^{-1}$ de la chaleur latente de fusion L. La masse de glace à faire fondre est donc :

$$m'_{glace} = Q/L = 6{,}20.10^3/334 = 18{,}5 \text{ g de glace.}$$

- Si le mélange initial de 100 g d'eau + glace contient plus que 18,5 g de glace, le système sera finalement constitué de deux phases (eau liquide salée + glace) à −12 °C.
- Si le mélange initial contient moins que cette masse, il n'est finalement constitué que de l'eau salée (sans glace) et sa température est supérieure à −12 °C.

Ce raisonnement explique qualitativement comment un système peut refroidir spontanément, sans « apport de froid extérieur. »[1] Il donne également un exemple de calcul qui permet de répondre à une question quantitative.

1. Certaines pages web pseudo-scientifiques expliquent le refroidissement par le fait que la dissolution du sel est endothermique. Ce n'est pas le cas, la dissolution de NaCl dans l'eau est quasiment athermique. Certains sels, comme le nitrate d'ammonium ont une dissolution endothermique mais pas NaCl.

4.5 Utilisation du mélange glace sel

a) Au laboratoire

L'utilisation du mélange glace/sel est courante au laboratoire quand des températures légèrement inférieures à 0 °C sont requises pendant une courte durée (de l'ordre de l'heure)[1]. La température du bain est approximative mais sa préparation ne prend que quelques minutes.

Le mélange, préparé de façon approximative, semble parfois avoir trois phases : du sel, de la glace et de l'eau salée. Le système n'est alors pas à l'équilibre car il doit seulement y en avoir deux. Il n'a pas été assez mélangé.

b) Déneigement

Le diagramme binaire de la figure 31.5 est déterminant pour informer les services publics de la quantité de sel à répandre sur une route enneigée. Deux paramètres sont utilisés : (1) la quantité de neige attendue (par mètre carré) et (2) la température. La température fixe le point du diagramme où le système sera à l'équilibre, ce qui permet de connaître la fraction molaire de sel qui devra être répandue. Connaissant la quantité de neige, et la fraction molaire de sel, on en déduit la masse de sel (ou de saumure) à répandre. Si la température est trop basse, le problème peut ne pas avoir de solution et le déneigement requiert le passage du chasse-neige.

c) Défi fou

Une autre utilisation à la mode sur les réseaux sociaux des ados est le *salt and ice challenge*. Cela consiste à se mettre du sel sur la peau et à y poser un glaçon. Le défi est de tenir le plus longtemps possible. La douleur est intense car la température descend entre –10 et –20 °C, ce qui occasionne des brûlures[2] et donc des cicatrices irréversibles. Jeu idiot !

d) Banquise

Le fait que l'eau de mer gèle à une température plus basse que l'eau douce s'explique par le diagramme binaire étudié ici. Avant d'utiliser le diagramme binaire, déterminons la fraction molaire de sel dans une eau de mer courante (masse volumique $\rho = 1\,025$ g/L).

- L'eau de mer contient environ $m_{sel} = 35$ g de sel par litre soit $n_{sel} = 0{,}60$ mol.
- La quantité de matière d'eau dans 1 L d'eau de mer est $n_{eau} = m_{eau}/M_{eau} = (\rho V - m_{sel})/M = (1\,025 \times 1 - 35)/18{,}01 = 55$ mol).

1. Il existe des systèmes réfrigérants qui font circuler de l'eau (ou un mélange eau-glycol) en circuit fermé. La température peut être ajustée avec précision et il n'y a pas de consommation de sel.

2. Le terme « brûlure » n'est pas limité aux conséquences d'une température élevée sur la peau. Les brûlures résultent aussi de l'application d'un produit chimique caustique, de rayonnements intenses, d'un frottement important ou d'un contact avec une source très froide.

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.