

Calorimétrie : application aux chaleurs de réaction

I. COMPETENCES MOBILISEES

Réaliser (R)

- mettre en œuvre un protocole
- utiliser (avec la notice) le matériel de manière adaptée, en autonomie
- mettre en œuvre des règles de sécurité adéquates
- effectuer des représentations graphiques à partir de données expérimentales

Valider (V)

- exploiter des observations, des mesures
- confronter un modèle à des résultats expérimentaux

Communiquer à l'écrit (rédiger un compte rendu) (C)

Présenter les étapes de son travail de manière synthétique, organisée, cohérente et compréhensible

II. OBJECTIF DE LA SEANCE

La calorimétrie repose sur les lois de la thermodynamique et permet de mesurer des capacités thermiques, des chaleurs latentes et des chaleurs de réaction.

On va utiliser un calorimètre pour mesurer des des chaleurs latentes et des chaleurs de réaction pour des transformations chimiques.

III. PRINCIPES DE LA CALORIMETRIE

1. Calorimétrie et lois de la thermodynamique

La calorimétrie repose sur un principe fondamental : principe de l'égalité des échanges thermiques (ce qui est perdu par un milieu est gagné par un autre milieu) : c'est le premier principe de la thermodynamique.

En calorimétrie, les transformations se font à pression constante (elles sont isobares). On considère les capacités calorifiques molaires et massiques (c_p) constantes c'est à dire indépendantes de la température et de la pression.

On étudie des systèmes liquides et solides : on les considère incompressibles donc leur volume est constant. La conséquence est que tout échange d'énergie thermique s'écrit comme une variation d'enthalpie (transformation isobare) :

$$\Delta H = Q \quad \rightarrow \left(\sum m_i c_{p,i} \right) (T_f - T_i) = Q$$

- $T_f - T_i$ est la variation de température entre l'état initial et final de la transformation
- m_i est la masse exprimée en kg du constituant physico chimique d'indice i
- $c_{p,i}$ est la capacité calorifique massique exprimée en J.kg⁻¹.K⁻¹ du constituant physico chimique d'indice i

Les quantités de chaleur sont exprimées en Joule (J) ou en calorie (cal). On sait que $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$.

Un système est adiabatique s'il n'y a pas d'échange d'énergie thermique (de chaleur) entre lui et le milieu extérieur.

2. Prise en compte des changements d'état

Il arrive que le liquide ou le solide change d'état (solidification, fusion). Ce changement d'état (ou transition de phase) s'accompagne d'un transfert thermique **sans** changement de température. Par exemple, pour transformer un solide en un liquide, il faut amener le solide à la température de fusion, puis lui apporter la quantité de chaleur.

On doit alors ajouter cette quantité sous la forme d'une chaleur latente de changement d'état du corps considéré.

$$\left(\sum m_i c_{p,i} \right) (T_f - T_i) + m l_f = Q$$

m est ici la masse de composé qui a changé d'état (unité kg).

l_f est la chaleur latente de fusion massique en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$

3. Capacité calorifique du calorimètre

L'instrument utilisé pour mesurer échanges de chaleur et capacités calorifiques est un calorimètre. Les mesures calorimétriques étant basées sur des échanges thermiques entre sous-systèmes dans le calorimètre, il faut prendre aussi en compte les échanges thermiques entre ce que contient le calorimètre et le calorimètre : c'est le rôle de ce que l'on appelle la valeur en eau du calorimètre. On considère qu'en ce qui concerne les échanges thermiques, le calorimètre et ses accessoires sont équivalents à une masse d'eau, μ . Ainsi on peut écrire la capacité calorifique du calorimètre comme :

$$C = \mu c_e$$

c_e est la capacité calorifique massique de l'eau avec $c_e = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 4,18 \cdot 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

μ est la masse équivalente d'eau exprimée en g ou kg.

4. Remarque

Par contre, on ne prendra pas en compte les échanges entre le calorimètre et le milieu extérieur, le système calorimètre + accessoires est donc isolé.

IV. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

1. Calorimètre adiabatique

Le calorimètre est comme une "bouteille thermos", ceci afin de diminuer les pertes thermiques : l'instrument devient alors presque un calorimètre adiabatique.

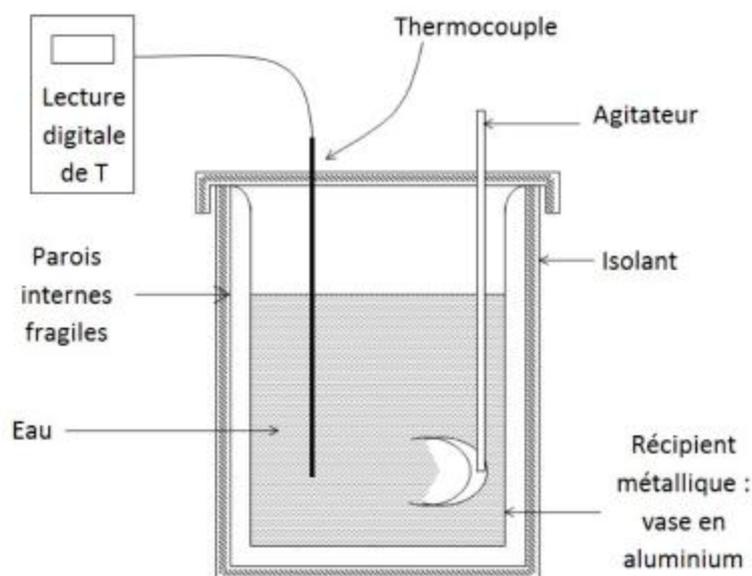


Figure 1 - Calorimètre adiabatique

2. Remarques techniques sur la manipulation du calorimètre

Le chauffage de l'eau peut se faire grâce à une bouilloire ou une plaque électrique. La température est relevée à l'aide d'un thermomètre à thermocouple avec lecture digitale sur un boîtier : utiliser la précision 0,1 °C.

Attention aux instruments couteux et fragiles.

Bien agiter les mélanges et bien fermer le calorimètre pour de meilleurs résultats.

3. Détermination de la capacité (ou valeur en eau équivalente) du calorimètre

1. Dans le calorimètre, introduire m' grammes (pas plus de environ 100 g) d'eau à la température ambiante dans le récipient de protection.
2. Noter la température d'équilibre T_i .
3. Ajouter m grammes (pas moins de environ 200 g) d'eau tiède préalablement chauffée grâce à une bouilloire à la température T_0 ($25^\circ\text{C} < T_0 < 40^\circ\text{C}$) dans le récipient de protection. Noter T_0 .
Homogénéiser le mélange en l'agitant.
4. Noter la nouvelle température T_f (elle correspond à la température minimale atteinte dans le calorimètre).
5. Déterminer μ sachant que :

La quantité de chaleur apportée par l'eau chaude de masse m est

$$Q_1 = \Delta H_1 = mc_e(T_f - T_0);$$

La quantité de chaleur reçue par le calorimètre, la cartouche de protection et l'eau de

$$\text{masse } m \text{ est : } Q_2 = \Delta H_2 = m'c_e(T_f - T_i) + \mu c_e(T_f - T_i);$$

La transformation totale étant adiabatique on peut écrire que :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\text{On en déduit que : } m'c_e(T_f - T_i) + \mu c_e(T_f - T_i) + mc_e(T_f - T_0) = 0.$$

En déduire μ avec $\mu = \frac{-m(T_f - T_0) - m'(T_f - T_i)}{T_f - T_i}$.

Se souvenir que $\mu > 0$.

6. La détermination de μ est importante pour la suite donc il en faut une valeur assez sure. Refaire une mesure de (étapes 1, 2, 3, 4 et 5) puis faire la moyenne des 2 résultats pour la suite du TP. Si nécessaire, éliminer un des deux résultats.

4. Détermination d'une enthalpie de la réaction d'oxydation du zinc par les ions cuivre (II)

On utilise ici la réaction d'oxydation : $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$.

La réaction est supposée être totale et nous nous proposons de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$

- Dans le calorimètre, prélever et introduire $m = 100$ g d'eau à la température ambiante.
- Noter la température d'équilibre T_i (température ambiante).
- Ajouter 200 mL de solution de sulfate de cuivre à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le récipient ou cartouche de protection.
Déterminer n le nombre de mole introduites d'ion $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.
Donnée : Masse molaire du cuivre $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$
Ce nombre de mole est l'avancement maximal et final de la réaction car l'ion cuivre II est introduit de façon à être le réactif en défaut : $\xi_f = n$
Homogénéiser le mélange en l'agitant.
- Peser ensuite $m = 5$ g de poudre de Zinc et l'introduire dans le calorimètre (le zinc est le réactif en excès). Homogénéiser le mélange en l'agitant.
- Noter la nouvelle température T_f (elle correspond à la température minimale atteinte dans le calorimètre).
- Déterminer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ sachant que :

La quantité de chaleur Q_1 apportée par la réaction chimique dont l'avancement est égal au nombre de mole du réactif introduit en défaut :

$$Q_1 = \Delta H_1 = \xi_f \Delta_r H^\circ = n \Delta_r H^\circ;$$

La quantité de chaleur reçue par le calorimètre et l'eau de masse est :

$$Q_2 = \Delta H_2 = mc_e(T_f - T_i) + \mu c_e(T_f - T_i);$$

La transformation totale étant adiabatique on peut écrire que :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = Q_1 + Q_2 = 0$$

On en déduit que : $mc_e(T_f - T_i) + \mu c_e(T_f - T_i) + n \Delta_r H^\circ = 0$.

On en déduit que : $\Delta_r H^\circ = -\frac{mc_e(T_f - T_i) + \mu c_e(T_f - T_i)}{n}$

5. Détermination de la capacité thermique massique d'un sable

1. Peser une masse M de l'ordre de 100 g de sable. L'introduire dans le calorimètre à la température ambiante. Relever la température ambiante T_0 .
2. Faire chauffer de l'eau dans une bouilloire. Peser précisément une masse m' d'eau chaude de l'ordre de 100 à 200 g. Noter la température de l'eau chaude T_i . Introduire cette masse d'eau chaude dans le calorimètre.
3. Immerger totalement le sable dans l'eau du calorimètre. Homogénéiser en agitant.
4. Relever la température T_f à l'équilibre thermique.

5. Déterminer la capacité thermique du sable sachant que :

La quantité de chaleur apportée par le sable est : $Q_1 = \Delta H_1 = Mc_s(T_f - T_0)$;

La quantité de chaleur reçue par le calorimètre et l'eau est : $Q_2 = \Delta H_2 = m'c_e(T_f - T_i) + \mu c_e(T_f - T_i)$;

Et le système isolé permet d'écrire : $\Delta H_1 + \Delta H_2 = Q_1 + Q_2 = 0$.

On en déduit que : $m'c_e(T_f - T_i) + \mu c_e(T_f - T_i) + Mc_s(T_f - T_0) = 0$.

On a donc : $c_s = -\frac{m'c_e(T_f - T_i) + \mu c_e(T_f - T_i)}{M(T_f - T_0)}$.

On rappelle que $c_m > 0$.

6. Détermination de l'enthalpie de réaction d'un ciment à prise rapide

Activité documentaire (à lire) :

Les réactions du ciment Portland en présence d'eau ou "hydratation" produisent des composés hydratés qui permettent de lier les différentes particules de ciment et de granulat ce qui confère au béton ces qualités de résistance mécanique. Ces réactions s'accompagnent d'effets secondaires qui peuvent produire des dégradations du matériau lorsqu'ils ne sont pas pris en compte. L'un de ces effets est la chaleur dégagée lors de ces réactions d'hydratation dont la grandeur dépend de la composition du ciment. La dynamique des réactions d'hydratation va dépendre de nombreux facteurs tels que finesse de mouture, composition, ajout d'éléments secondaires (gypse par exemple). Ces propriétés liées aux réactions d'hydratation doivent permettre de pouvoir travailler le produit béton jusqu'à sa mise en forme. Elles doivent aussi permettre au produit de durcir dans un temps suffisamment court pour pouvoir poursuivre les travaux de construction.

Les réactions exothermiques peuvent engendrer des dégradations lors du refroidissement du béton telles que fissures de retrait thermique lors de refroidissement trop rapide, fissures aux interfaces entre ancien et nouveau béton (reprise de bétonnage). Ce risque de fissure peut aussi être dû à un retrait lors de la prise du ciment. Les réactions du ciment consomment une partie de l'eau de gâchage et cette perte peut entraîner des forces capillaires produisant un retrait de la pâte de ciment que l'on nomme retrait d'autodessiccation. A plus long terme le séchage du béton, c'est-à-dire la perte du résidu d'eau jusqu'à l'équilibre entraîne aussi du retrait de séchage. L'ensemble de ces retraits produits selon les conditions un risque de fissuration de l'objet construit.

La chaleur dégagée est particulièrement importante pour les ouvrages massifs, tels que les barrages. La température à l'intérieur des grandes masses de béton peut augmenter de plus de 50°C par rapport à la température du béton lors de sa mise en place. Le retrait est la principale cause des fissures qui peuvent apparaître dans les bétons de grande masse. Le retrait thermique se produit lorsque la température baisse. Pour éviter une augmentation de température trop importante, on peut refroidir artificiellement le béton à l'aide de tuyaux noyés dans la masse et dans lesquels on fait circuler de l'eau froide.

D'autre part, on peut également utiliser des ciments spéciaux à basse chaleur d'hydratation. Des exemples d'augmentation de température d'éléments en béton sont donnés à la figure ci-dessous.

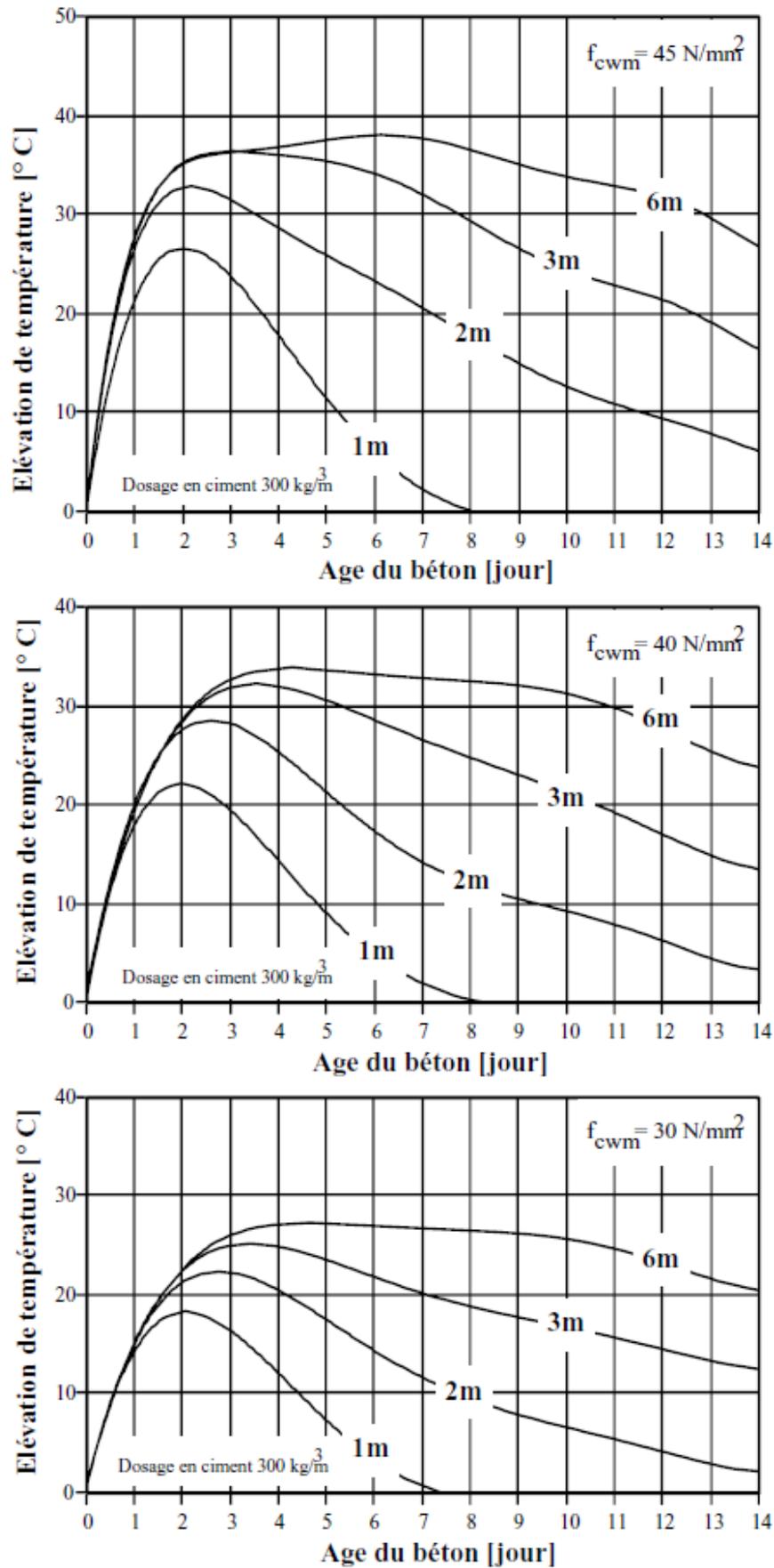


Figure 1: Variation de la température au cœur d'éléments en béton de différentes épaisseurs, pour 3 différentes qualités de béton

Objectifs :

Le but de la suite de la séance est de mesurer les effets de l'hydratation de divers ciment Portland et de comprendre les effets secondaires liés au durcissement, c'est-à-dire la chaleur d'hydratation, les retraits liés aux durcissements. Connaissant ces mécanismes, il est alors possible de choisir au mieux un ciment en fonction de l'application.

Questions :

En vous aidant des protocoles expérimentaux précédents, en déduire un moyen avec le calorimètre d'en déduire l'enthalpie de réaction d'hydratation massique d'un ciment à prise rapide.

Information : capacité thermique massique d'un sable $c_s \approx 700 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Précautions importantes à prendre :

- **Protéger le ciment en train de prendre à l'aide d'une cartouche protectrice afin de ne pas détériorer l'enveloppe interne du calorimètre.**
- **Protéger le thermomètre avec un tube positionné au préalable à l'intérieur du ciment en train de prendre.**

MATERIEL**6 postes**

- Bouilloire ou plaque chauffante ;
- Ciment à prise rapide (Vicat)
- 3 bécher ;
- calorimètre (vieux) ;
- Bloc de ciment ;
- Sable ;
- 2 Cartouches de protections
- une balance ;
- une pince en bois ;
- Thermomètre digital ;
- Tube de protection du thermomètre
- Barreau de métal (acier, cuivre, aluminium)
- Handbook pour capacité calorifique