

Calorimétrie

La **calorimétrie** est une technique permettant d'évaluer des transferts d'énergie thermique durant des transformations chimiques ou physiques. Il est alors possible de déterminer l'enthalpie standard de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans un réacteur **calorifugé**, appelé **calorimètre**.

UN PEU D'HISTOIRE

Le premier calorimètre a été conçu par Lavoisier et Laplace à la fin du 18^{ème} siècle.

Principe de la technique

Cadre de l'étude

Considérons un système **fermé**, en équilibre avec le milieu extérieur, lieu d'une transformation physico-chimique, modélisée par une réaction chimique :

$$0 = \sum_i \nu_i B_i \quad \text{d'enthalpie standard de réaction } \Delta_r H^\circ(T).$$

Le système fermé considéré est l'ensemble constitué du **calorimètre et des espèces physico-chimiques présentes** (participant ou non à la transformation chimique) à une température T donnée et une pression P donnée.

Le système est en **équilibre de pression** à tout instant avec le milieu extérieur ($P = P_{\text{ext}}$) et évolue en condition **isobare** ($dP = 0$). Le premier principe de la thermodynamique s'écrit alors : $\Delta H = Q_P$ où ΔH est la variation d'enthalpie du système lors de la transformation et Q_P l'énergie thermique échangée avec le milieu extérieur.

Le calorimètre étant supposé **parfaitement calorifugé**, la transformation est considérée comme **adiabatique**. La variation d'enthalpie au cours de la transformation est donc nulle :

$$\Delta H = Q_P = 0$$

Afin de faciliter l'exploitation des mesures calorimétriques, les hypothèses suivantes sont généralement effectuées :

- les capacités thermiques (molaires ou massiques) standard à pression constante sont supposées **indépendantes de la température** sur la gamme étudiée ;
- les capacités thermiques (molaires ou massiques) standard à pression constante des solutions aqueuses sont assimilées à celle de l'eau liquide ;
- les densités des solutions aqueuses sont supposées proches de celle de l'eau liquide (à 25 °C, $d(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 1$).

La capacité thermique massique standard à pression constante de l'eau liquide à 25 °C vaut $c_{p,\text{mas}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

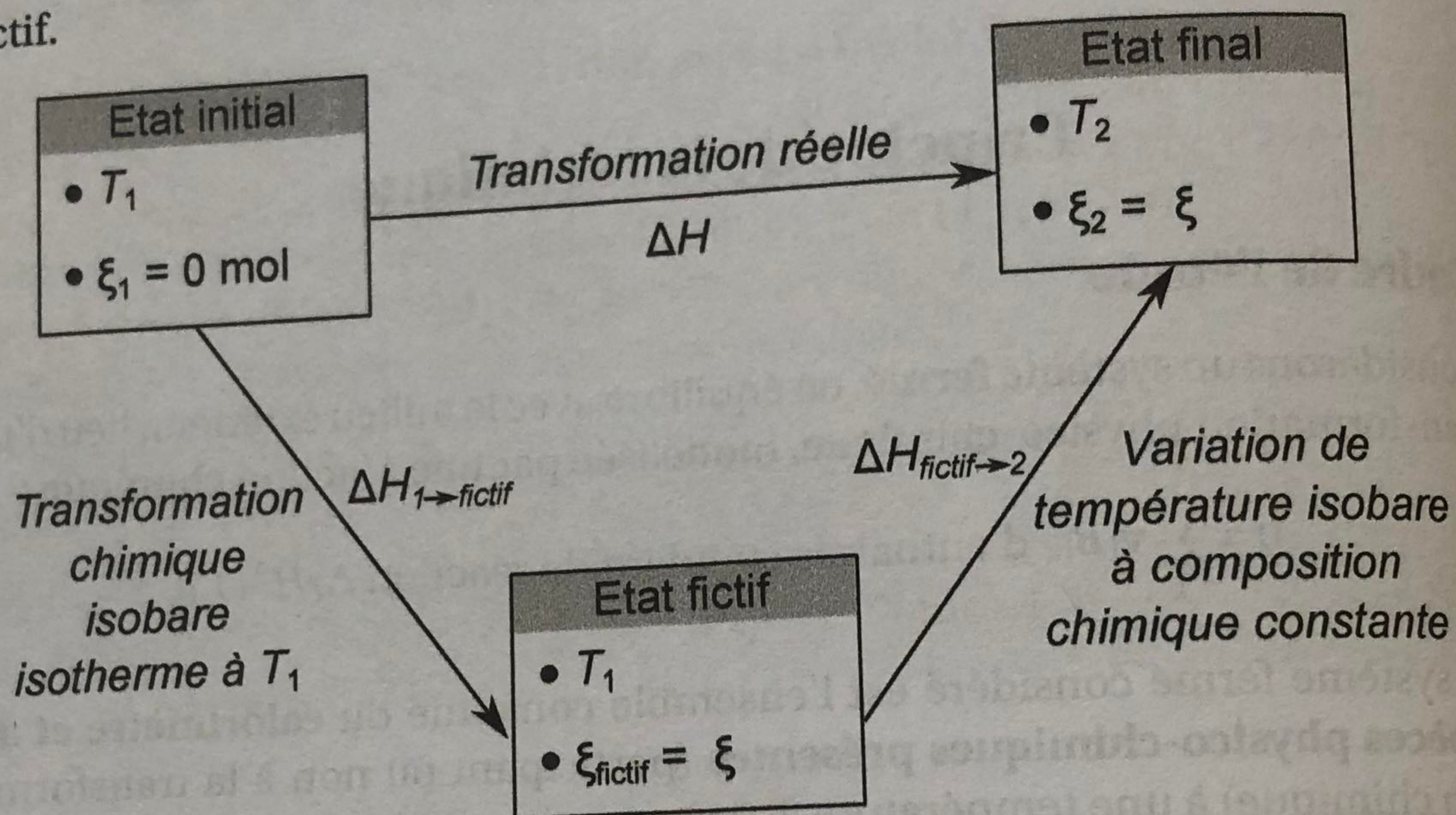
Détermination d'une enthalpie standard de réaction

La méthode décrite est identique à celle utilisée pour le calcul d'une température de flamme.

L'enthalpie étant une **fonction d'état**, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. Pour calculer cette variation d'enthalpie, un **chemin fictif** est emprunté :

- **transformation chimique isobare isotherme** ;
- **variation de température** du système à **composition chimique et pression fixées**.

Le schéma ci-dessous fait le lien entre la transformation réelle et le chemin fictif.



La variation globale d'enthalpie du système au cours de la transformation vaut :

$$\Delta H = H_2 - H_1 = H_2 - H_{\text{fictif}} + H_{\text{fictif}} - H_1$$

$$\Delta H = \Delta H_{\text{fictif} \rightarrow 2} + \Delta H_{1 \rightarrow \text{fictif}} = 0$$

avec :

- $\Delta H_{1 \rightarrow \text{fictif}}$ la variation d'enthalpie associée à la **transformation chimique isobare isotherme** $\Delta H_{1 \rightarrow \text{fictif}} = \Delta_r H^\circ \xi$ où ξ est l'**avancement de la réaction** et $\Delta_r H^\circ$ l'**enthalpie standard de réaction** à la température T_1 ;
- $\Delta H_{\text{fictif} \rightarrow 2}$ la variation d'enthalpie due à la **variation de température du système** (calorimètre, produits de la réaction, réactifs éventuellement en excès, solvant...) à pression et composition fixées qui s'exprime selon :

$$\Delta H_{\text{fictif} \rightarrow 2} = \left(C_{\text{Calo}} + \sum_i n_i c_{p,\text{mol}}^\circ(i) \right) (T_2 - T_1)$$

avec C_{Calo} la **capacité thermique propre au calorimètre et ses accessoires** (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$), n_i les quantités de matière des espèces chimiques présentes dans l'état fictif (en mol) et $c_{p,\text{mol}}^\circ(i)$ les capacités thermiques molaires standard associées (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Les capacités thermiques molaires à pression constante $c_{p,\text{mol}}^\circ(i)$ sont assimilées à leurs analogues standard $c_{p,\text{mol}}^\circ(i)$.

Les tables fournies standard $c_{p,\text{mas}}^\circ(i)$ chimique associé

La détermination $\Delta T = T_2 - T_1$. Au calorimètre C_{Calo}

Déterminati

La capacité th... que des access... évaluée à l'aid... m_{chaud}) de ten... sivement au s... La températu... d'estimer C_{Calo} Le bilan enth...

avec :

- ΔH_{fro} thalp... acces... lorin...
 - ΔH_{cl} de l'...
- La capacité

Remarque

$\mu_{\text{eau,Calo}}$ Q... pression c...

L'enthalpie standard de réaction s'exprime alors selon :

$$\Delta_r H^\circ = - \frac{(C_{\text{Calo}} + \sum_i n_i c_{p,\text{mol}}^\circ(i)) (T_2 - T_1)}{\xi}$$

Les tables fournissent parfois seulement les capacités thermiques massiques standard $c_{p,\text{mas}}^\circ(i)$, il suffit alors de remplacer n_i par m_i la masse de l'espèce chimique associée :

$$\Delta_r H^\circ = - \frac{(C_{\text{Calo}} + \sum_i m_i c_{p,\text{mas}}^\circ(i)) (T_2 - T_1)}{\xi}$$

La détermination de $\Delta_r H^\circ$ nécessite donc de mesurer l'écart de température $\Delta T = T_2 - T_1$. Au préalable, il faut également estimer la capacité thermique du calorimètre C_{Calo} .

Détermination de la capacité thermique C_{Calo}

La capacité thermique C_{Calo} relative à la paroi interne du calorimètre ainsi que des accessoires éventuels (dispositif d'agitation et thermomètre) peut être évaluée à l'aide de la **méthode des mélanges** : deux masses d'eau (m_{froid} et m_{chaud}) de températures différentes (T_{froid} et T_{chaud}) sont introduites successivement au sein du calorimètre, en commençant par la masse d'eau froide. La température du système à l'équilibre thermique notée T_m permet alors d'estimer C_{Calo} .

Le bilan enthalpique se décompose selon :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{froid}} + \Delta H_{\text{chaud}} = 0$$

avec :

- $\Delta H_{\text{froid}} = (C_{\text{Calo}} + m_{\text{froid}} c_{p,\text{mas}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)})) (T_m - T_{\text{froid}})$ la variation d'enthalpie du système constitué par la paroi interne du calorimètre et ses accessoires ainsi que par l'eau froide initialement présente dans le calorimètre ;
- $\Delta H_{\text{chaud}} = m_{\text{chaud}} c_{p,\text{mas}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) (T_m - T_{\text{chaud}})$ la variation d'enthalpie de l'eau initialement chaude.

La capacité thermique du calorimètre s'écrit donc :

$$C_{\text{Calo}} = -c_{p,\text{mas}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) \left(m_{\text{froid}} + m_{\text{chaud}} \frac{T_m - T_{\text{chaud}}}{T_m - T_{\text{froid}}} \right)$$

Remarque : la **masse équivalente en eau** (ou valeur en eau) du calorimètre $\mu_{\text{eau,Calo}}$ qui représente la masse d'eau ayant la même capacité thermique à pression constante que le calorimètre vide et ses accessoires s'écrit :

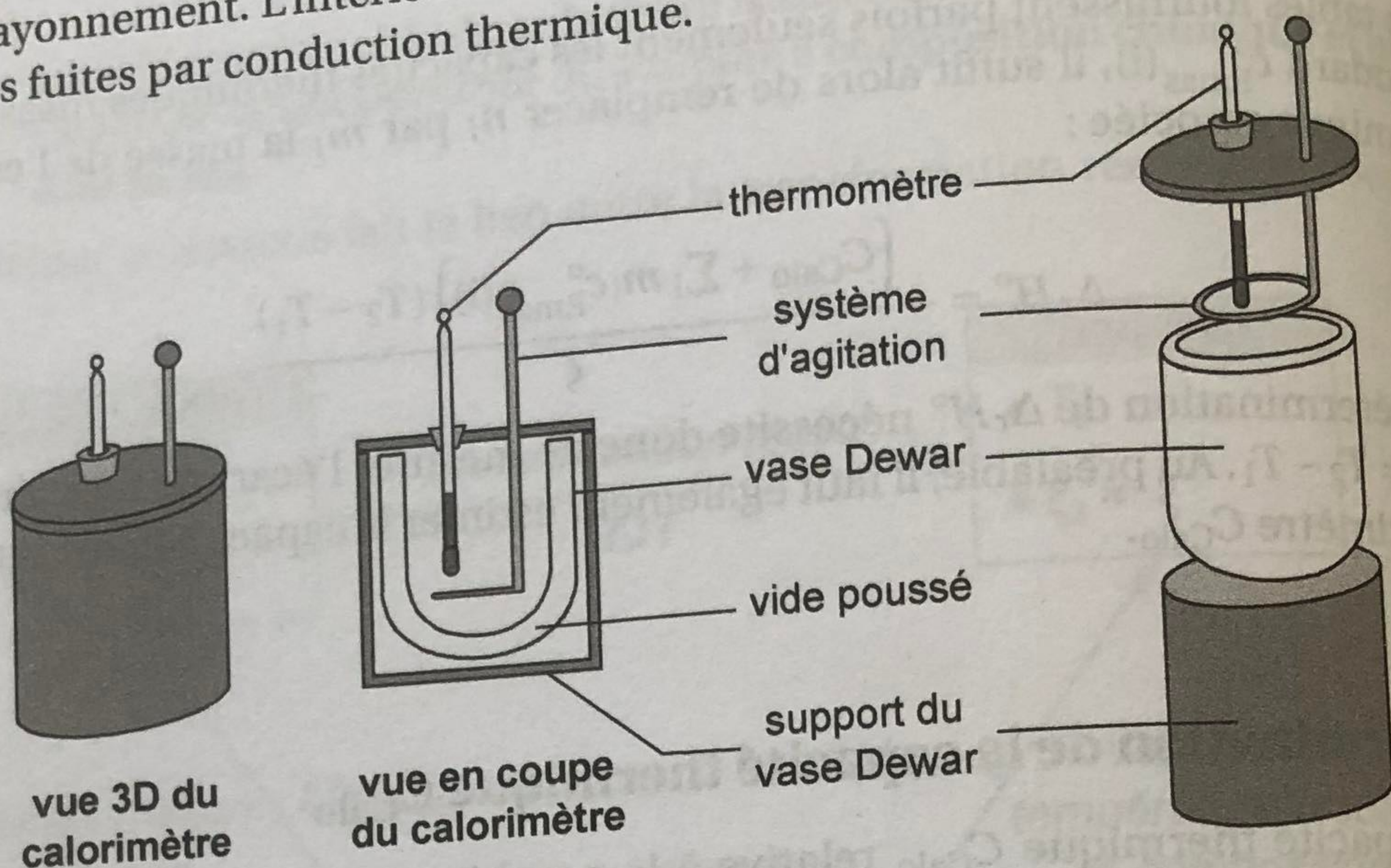
$$\mu_{\text{eau,Calo}} = \frac{C_{\text{Calo}}}{c_{p,\text{mas}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)})}$$

L'évaluation de C_{Calo} peut également être envisagée à l'aide d'une réaction dont l'enthalpie standard est tabulée : dissolution d'un sel par exemple.

Dispositif expérimental

Le vase de Dewar est un récipient dont les parois fragiles risquent d'imploser en cas de contrainte mécanique. Il est donc indispensable de le manipuler délicatement.

Un calorimètre est constitué d'un vase de Dewar surmonté d'un couvercle. Il dispose de **parois de verre argentées** de sorte à limiter les pertes thermiques par rayonnement. L'intérieur des parois est sous **vide poussé** afin de minimiser les fuites par conduction thermique.



Mise en œuvre pratique

Détermination de la capacité thermique C_{Calo} par la méthode des mélanges

La masse du calorimètre peut dépasser la masse maximale admissible de certaines balances. Dans ce cas, il suffit de peser le bécher contenant l'eau puis de transférer celle-ci dans le calorimètre et enfin peser le bécher vide afin de déterminer la masse d'eau introduite par différence.

1. Peser le calorimètre et ses accessoires.
2. Ajouter de l'eau à température ambiante. Peser à nouveau tout le dispositif pour déterminer la masse m_{froid} d'eau introduite. Mesurer la température T_{froid} à l'équilibre thermique.
3. Chauffer de l'eau à environ 50°C . Mesurer précisément la température T_{chaud} puis introduire ce volume d'eau chaude dans le calorimètre.
4. Fermer le calorimètre et agiter. Relever régulièrement la température et noter la valeur T_m à l'équilibre thermique.
5. Peser à nouveau tout le dispositif pour déterminer la masse m_{chaud} d'eau introduite.

Mesure de la variation de température lors de la réaction chimique

Le dispositif d'agitation manuelle peut également être utilisé si l'agitation magnétique est inadaptée.

1. Placer une olive aimantée dans le calorimètre et disposer ce dernier sur un agitateur magnétique.
2. Introduire un premier réactif (éventuellement en solution dans un solvant) dans le calorimètre. Attendre que l'équilibre thermique soit atteint et mesurer la température T_1 .
3. Introduire le second réactif, refermer le calorimètre et agiter.
4. Relever la température T_2 atteinte par le système à l'état final.

ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

Détermination de C_{Calo}

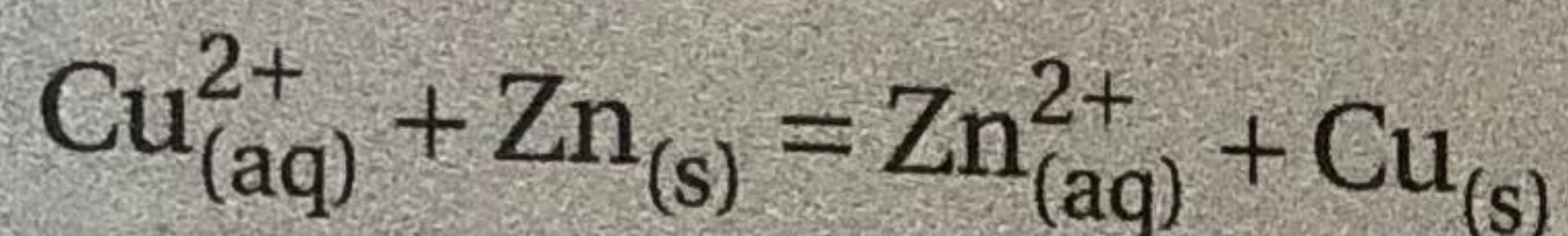
La capacité thermique d'un calorimètre de volume 1 L a été déterminée à l'aide de la méthode des mélanges. Une masse $m_{\text{froid}} = 55,06$ g d'eau froide a été introduite dans le calorimètre, la température d'équilibre $T_{\text{froid}} = 19,0$ °C a été mesurée. Une masse $m_{\text{chaud}} = 57,93$ g à la température $T_{\text{chaud}} = 43,5$ °C a ensuite été ajoutée. Une fois l'équilibre thermique atteint, la température $T_m = 29,8$ °C a été relevée.

La capacité thermique du calorimètre C_{Calo} vaut donc :

$$C_{\text{Calo}} = -4,18 \left(55,06 + 57,93 \frac{29,8 - 43,5}{29,8 - 19,0} \right) = 77 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Détermination d'une enthalpie standard de réaction

On cherche à déterminer expérimentalement l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction d'oxydoréduction suivante :



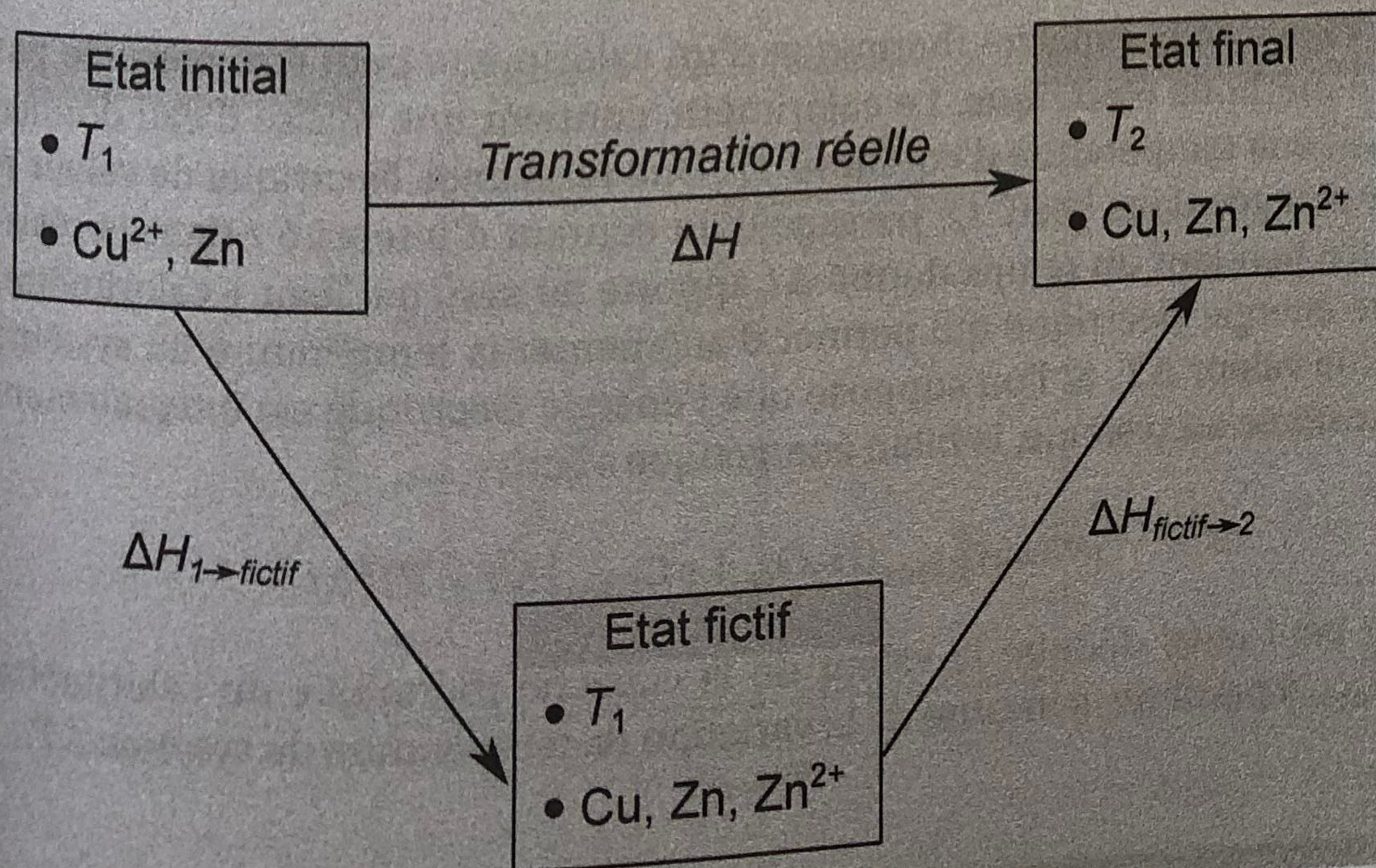
Un volume $V_0 = 100$ mL d'une solution de sulfate de cuivre de concentration $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est placé dans un calorimètre. On mesure la température $T_1 = 20,3$ °C à l'équilibre thermique. 2,63 g de zinc en poudre sont alors introduits et on note la valeur maximale $T_2 = 24,6$ °C atteinte par le système.

Exploitation des résultats

Compte-tenu de la différence des potentiels standard des couples mis en jeu, cette transformation est considérée comme quantitative. Le zinc étant introduit en excès, le tableau d'avancement suivant est obtenu.

	$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Zn}_{(\text{s})}$		$= \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Cu}_{(\text{s})}$	
État initial	$c_0 V_0$	$n(\text{Zn}_{(\text{s}),i})$	0	0
État final	0	$n(\text{Zn}_{(\text{s}),i}) - c_0 V_0$	$c_0 V_0$	$c_0 V_0$

L'avancement final de la réaction vaut donc $\xi = c_0 V_0$. Les calculs de variation d'enthalpie du système sont effectués à l'aide du schéma ci-dessous.



L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ s'écrit :

$$\Delta_r H^\circ = - \frac{(C_{\text{Calo}} + C_{\text{sol}} + C_{\text{Cu(s)}} + C_{\text{Zn(s)}})(T_2 - T_1)}{c_0 V_0}$$

avec C_{sol} la capacité thermique de la solution et $C_{\text{Cu(s)}}$ et $C_{\text{Zn(s)}}$ les capacités thermiques des solides qui s'expriment selon :

$$\begin{aligned} - C_{\text{sol}} &= m(\text{sol}) c_{\text{p,mas}}^\circ(\text{sol}) \\ - C_{\text{Cu(s)}} &= m(\text{Cu}_{(\text{s}),\text{f}}) c_{\text{p,mas}}^\circ(\text{Cu}_{(\text{s})}) \\ - C_{\text{Zn(s)}} &= m(\text{Zn}_{(\text{s}),\text{f}}) c_{\text{p,mas}}^\circ(\text{Zn}_{(\text{s})}) \end{aligned}$$

Les capacités thermiques associées aux solides ($C_{\text{Cu(s)}} = 0,24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ et $C_{\text{Zn(s)}} = 0,75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) sont négligées devant celle de la solution ($C_{\text{sol}} \approx \rho(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) V_0 c_{\text{p,mas}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) = 1 \times 100 \times 4,18 = 418 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$).
On obtient finalement :

$$\Delta_r H^\circ \approx - \frac{(C_{\text{Calo}} + C_{\text{sol}})(T_2 - T_1)}{c_0 V_0}$$

$$\Delta_r H^\circ \approx - \frac{(77 + 418)(24,6 - 20,3)}{1,00 \cdot 10^{-2}}$$

$$\Delta_r H^\circ = -213 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La valeur expérimentale est proche de celle tabulée : $\Delta_r H^\circ = -218,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ avec un écart relatif de 3%.

POUR ALLER PLUS LOIN...

Existe-t-il une autre méthode pour déterminer la capacité thermique d'un calorimètre ?

La valeur de la capacité thermique d'un calorimètre peut être mesurée par une **méthode électrique**. Le calorimètre contient une masse d'eau donnée m_{eau} à la température d'équilibre T_1 . Une résistance électrique de valeur R est plongée dans l'eau. Le passage d'un courant d'intensité i dans la résistance pendant un temps donné Δt apporte au système (eau + calorimètre) une énergie électrique qui permet d'augmenter la température du système d'une valeur ΔT . Si l'on suppose que l'énergie électrique est intégralement transférée au système, le bilan énergétique s'écrit :

$$(m_{\text{eau}} c_{\text{p,mas}}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + C_{\text{Calo}}) \Delta T = R i^2 \Delta t$$

On peut ainsi déduire la valeur de la capacité thermique du calorimètre, C_{Calo} , à partir de la mesure de la variation de température du système ΔT .

Peut-on effectuer
Si lors d'un titrage
($\Delta_r H^\circ < 0$) : le m
le titrage d'un vo
forte de concentr

Si la réaction s'eff
mique de la réac
s'échauffe d'une

avec :

$$\begin{aligned} - \Delta H_{\text{ré}} \\ - \Delta H_{\text{éc}} \end{aligned}$$

La somme de c

$$\Delta_r H^\circ c_{\text{titr}}$$

La température

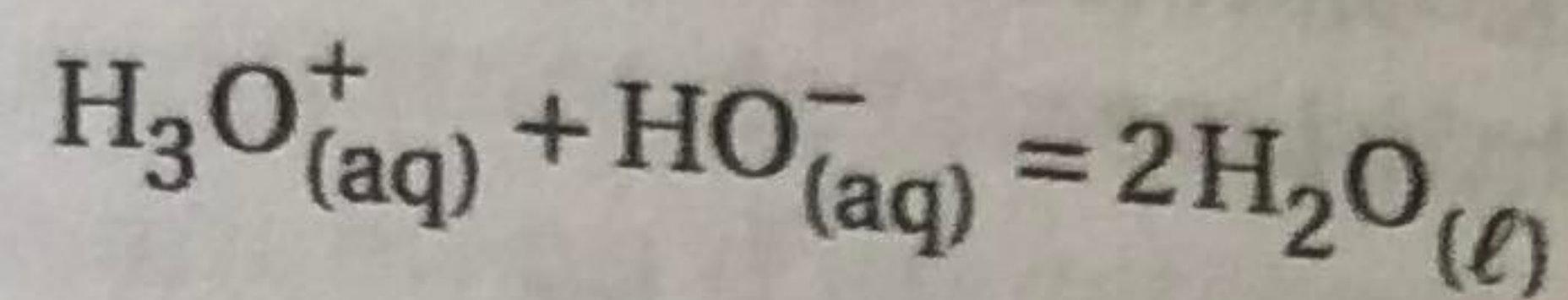
T =

En choisissan
trante $V_{\text{versé}}$

Pour $V_{\text{versé}}$
fonction affi
dépendantes
équivalent, l
tions de tem
On donne l'
200 mL d'un
0,1 mol · L⁻¹

Peut-on effectuer un titrage à l'aide d'un calorimètre ?

Si lors d'un titrage volumétrique, la réaction de titrage est exothermique ($\Delta_r H^\circ < 0$) : le milieu réactionnel va s'échauffer. Par exemple, considérons le titrage d'un volume V_0 d'un acide fort de concentration c_0 par une base forte de concentration c_{titrant} modélisée par l'équation de réaction suivante :



Si la réaction s'effectue dans un calorimètre, on considère que l'énergie thermique de la réaction de titrage est intégralement transférée à la solution qui s'échauffe d'une valeur $\Delta T = T - T_i$. Le bilan enthalpique s'écrit :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{réaction}} + \Delta H_{\text{échauffement}} = 0$$

avec :

$$- \Delta H_{\text{réaction}} = \Delta_r H^\circ \xi = \Delta_r H^\circ c_{\text{titrant}} V_{\text{versé}} ;$$

$$- \Delta H_{\text{échauffement}} = \left(m_{\text{solution}} c_{\text{p,mas}}^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + C_{\text{Calo}} \right) (T - T_i).$$

La somme de ces deux termes conduit à l'expression :

$$\Delta_r H^\circ c_{\text{titrant}} V_{\text{versé}} + \left(m_{\text{solution}} c_{\text{p,mas}}^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + C_{\text{Calo}} \right) (T - T_i) = 0$$

La température s'exprime selon :

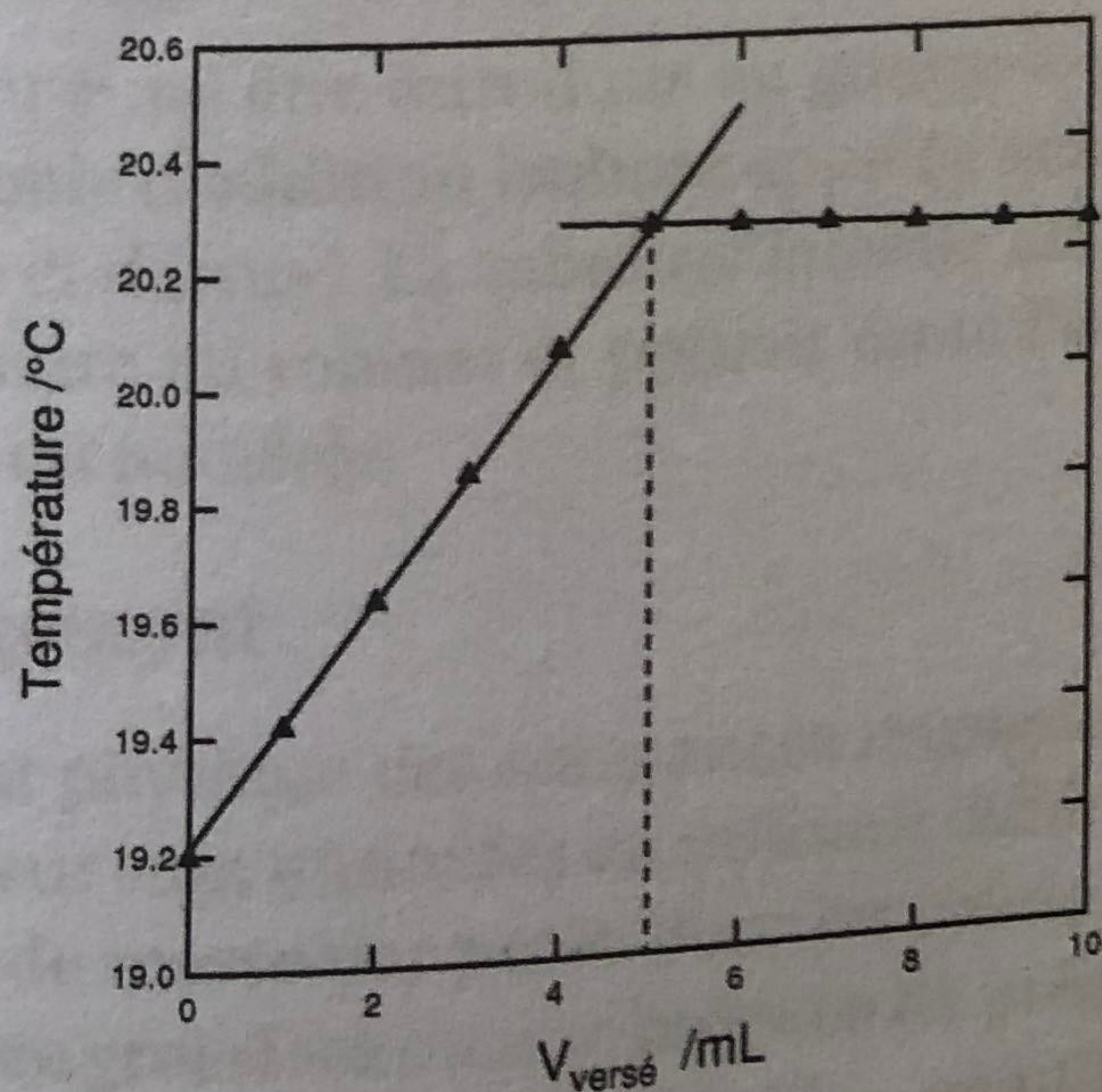
$$T = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ c_{\text{titrant}} V_{\text{versé}}}{\rho(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) (V_0 + V_{\text{versé}}) c_{\text{p,mas}}^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + C_{\text{Calo}}}$$

En choisissant le volume titré V_0 bien supérieur au volume de solution titrante $V_{\text{versé}}$ ($c_0 \ll c_{\text{titrant}}$), l'expression de la température devient :

$$T = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ c_{\text{titrant}}}{\rho(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) V_0 c_{\text{p,mas}}^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) + C_{\text{Calo}}} V_{\text{versé}}$$

Pour $V_{\text{versé}}$ compris en 0 et le volume équivalent, la température est une fonction affine de $V_{\text{versé}}$ en supposant $\Delta_r H^\circ$ et les capacités thermiques indépendantes de la température sur le domaine considéré. Au-delà du volume équivalent, la température varie seulement du fait du mélange de deux solutions de températures différentes.

On donne l'allure de la courbe $T = f(V_{\text{versé}})$ correspondant au titrage de $V_0 = 200 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une soude de concentration $c_{\text{titrant}} = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:



Fiche n° 13

Les valeurs des volumes équivalents sont déterminées par les changements de pente dans la courbe $T = f(V_{\text{versé}})$ et ensuite exploitées comme habituellement.

Sur l'exemple ci-dessus, le volume équivalent apparaît pour un volume de soude versé $V_{\text{eq}} = 5,0 \text{ mL}$. On retrouve donc la valeur de la concentration de la solution d'acide chlorhydrique :

$$c_0 = \frac{c_{\text{titrant}} V_{\text{eq}}}{V_0}$$

$$c_0 = \frac{4 \times 5,0}{200} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$