

# Calorimétrie

## 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 capacités thermiques, des chaleurs latentes et des chaleurs de réaction.

## 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<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> 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,  $\mu$ . 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  $c_e = 4,18 \text{ g} \cdot \text{J}^{-1} = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$

$\mu$  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.

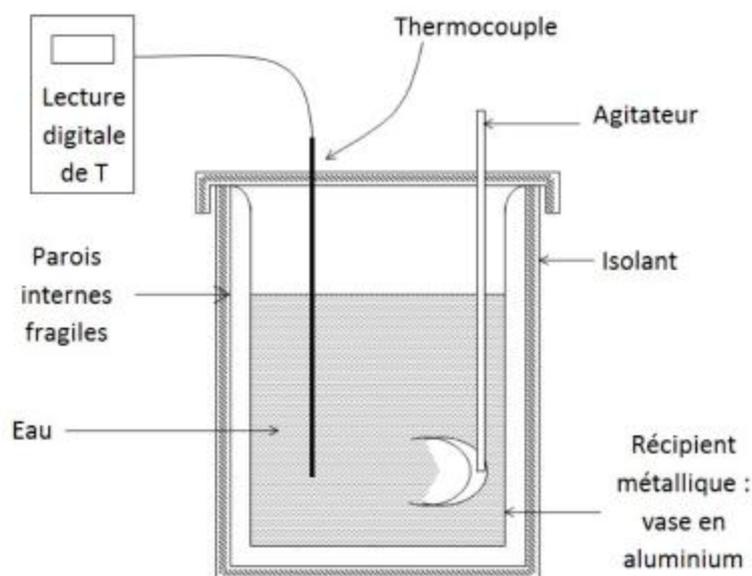


Figure 1 - Calorimètre adiabatique

## 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 .
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  $T_0$  ( $25^\circ\text{C} < T_0 < 40^\circ\text{C}$ ). 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  $\mu$  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 et l'eau de masse 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  $\mu$  avec  $\mu = \frac{-m(T_f - T_0) - m'(T_f - T_i)}{T_f - T}$ .

Se souvenir que  $\mu > 0$ .

- La détermination de  $\mu$  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 de la chaleur massique d'un métal

- Déterminer la masse  $M$  du morceau de métal. Le porter à la température  $T_0 = 100^\circ\text{C}$  en le mettant dans l'eau bouillante de la casserole (attendre suffisamment longtemps). Il ne faut pas que ce morceau de métal touche le fond de la casserole (car elle n'est pas à  $100^\circ\text{C}$ ).
- Mettre une masse  $m'$  d'eau dans le calorimètre. Noter la température de l'eau  $T_i$ .
- Immerger le morceau de métal dans l'eau du calorimètre. Homogénéiser en agitant.
- Relever la température  $T_f$  à l'équilibre thermique.

- Déterminer la chaleur massique du métal sachant que :

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

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 :  $m' c_e (T_f - T_i) + \mu c_e (T_f - T_i) + M c_m (T_f - T_0) = 0$ .

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

On rappelle que  $c_m > 0$ .

#### 5. Détermination de la chaleur latente de fusion de la glace

- Mettre une masse  $m$  d'eau chaude dans le calorimètre. Noter la température  $T_i$ . Choisir  $T_i$  d'autant plus grande que la masse de glace sera grande.
- Prélever de la glace (masse  $M$  à peser précisément) à la température  $T_0 = 0^\circ\text{C}$ .  
Important : il ne faut pas que la glace ait commencé à fondre avant son utilisation.  
Plonger cette glace dans le calorimètre. Homogénéiser en agitant.
- Relever la température  $T_f$  à l'équilibre thermique : la glace doit être entièrement fondue et la température ne doit plus varier beaucoup.
- Déterminer la chaleur latente de fusion de la glace sachant que :  
La quantité de chaleur nécessaire pour faire fondre la glace et l'élever à la température est  $Q_1 = \Delta H_1 = M l_f + M c_e (T_f - T_0)$ ;  
La chaleur perdue par l'eau et le calorimètre est  $Q_2 = \Delta H_2 = m c_e (T_f - T_i) + \mu c_e (T_f - T_i)$ ;

On a toujours:  $\Delta H_1 + \Delta H_2 = Q_1 + Q_2 = 0$ .

On en déduit que :  $M l_f + M c_e (T_f - T_0) + m c_e (T_f - T_i) + \mu c_e (T_f - T_i) = 0$

On a donc finalement que :

$$l_f = - \frac{M c_e (T_f - T_0) + m c_e (T_f - T_i) + \mu c_e (T_f - T_i)}{M}$$

6. Refaire une mesure de (paragraphe 1, 2, 3 et 4) avec d'autres masses d'eau et de températures si vous disposez du temps nécessaire.

7. Conclure.

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

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

**Précaution importante 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.**

**MATERIEL****6 postes**

- calorimètre ;
- glace ;
- Ciment à prise très rapide
- Cartouche de protection
- une balance ;
- des pièces métalliques ;
- une pince en bois ;
- une bouilloire ;
- Thermomètre digital ;
- Barreau de métal (acier, cuivre, aluminium)
- Handbook pour capacité calorifique