Suivi calorimétrique de réactions chimiques

Étude des enthalpies de mélange

Alain Dumon* *professeur,* **Henry Cardy*** *maître de conférences,* **Jacques Poulicard*** *maître de conférences*

Le but de cette manipulation, réalisée en licence de chimie, consiste en la détermination des enthalpies massiques partielles d'un mélange de composition donnée.

Rappels théoriques

Le principe de la détermination repose sur l'application de la relation de Gibbs-Duhem :

$$\left[\sum_i x_i \cdot d\overline{Z}^M_{m,i}\right]_{P,T} = 0$$

Z étant une grandeur extensive molaire (m), de mélange (M), se rapportant à une phase et x_i la fraction molaire du constituant A_i.

Considérons deux constituants A_1 et A_2 (éthanol et eau par exemple). Il est possible de déterminer directement par des mesures calorimétriques l'enthalpie de mélange ΔH^M correspondant à diverses fractions molaires x_2 à une pression et une température déterminées.

Le tracé de la courbe $\Delta H^M_m = \Delta H^M/n_1 + n_2$ (n_i : quantité de matière du constituant A_i) en fonction de x_2 permet d'obtenir les valeurs des enthalpies molaires partielles de mélange

$$\overline{\Delta H}^M_{m,1} \text{ et } \overline{\Delta H}^M_{m,2} \qquad \text{Comment ?}$$

ΔH^M_m étant une grandeur extensive, il est toujours possible de l'écrire sous forme additive en fonction des grandeurs molaires partielles.

$$\Delta H^M_m = x_1 \overline{\Delta H}^M_{m,1} + x_2 \overline{\Delta H}^M_{m,2} \quad (2)$$

$$= \overline{\Delta H}^M_{m,1} + \left(\overline{\Delta H}^M_{m,2} - \overline{\Delta H}^M_{m,1}\right) x_2$$

Les points d'abscisses $x_2 = 0$ et $x_2 = 1$ correspondent évidemment à $\Delta H^M_m = 0$.

En dérivant l'équation (2) par rapport à x_2, en tenant compte de la relation (1), on obtient :

$$\frac{\partial \Delta H^M_m}{\partial x_2} = \overline{\Delta H}^M_{m,2} - \overline{\Delta H}^M_{m,1}$$

En reportant cette équation dans l'équation (2) cela donne :

$$\overline{\Delta H}^M_{m,1} = \Delta H^M_m - x_2 \frac{\partial \Delta H^M_m}{\partial x_2}$$

Soit pour $x_2 = a$ (*Cf. figure 1*) :

$$\left[\overline{\Delta H}^M_{m,1}\right]_a = \left[\Delta H^M_m\right]_a - \left[\frac{\partial \Delta H^M_m}{\partial x_2}\right]_a$$

et de même

$$\overline{\Delta H}^M_{m,1} = \Delta H^M_m - x_2 \frac{\partial \Delta H^M_m}{\partial x_2}$$

d'où

$$\left[\overline{\Delta H}^M_{m,1}\right]_a = \overline{BG} \quad \text{et} \quad \left[\overline{\Delta H}^M_{m,2}\right]_a = \overline{AD}$$

Ainsi le simple tracé de la tangente à la courbe $\Delta H^M_m = f(x_2)$, au point $x_2 = a$, permet (*figure 1*) la détermination directe de :

$$\overline{\Delta H}^M_{m,1} \text{ et } \overline{\Delta H}^M_{m,2}$$

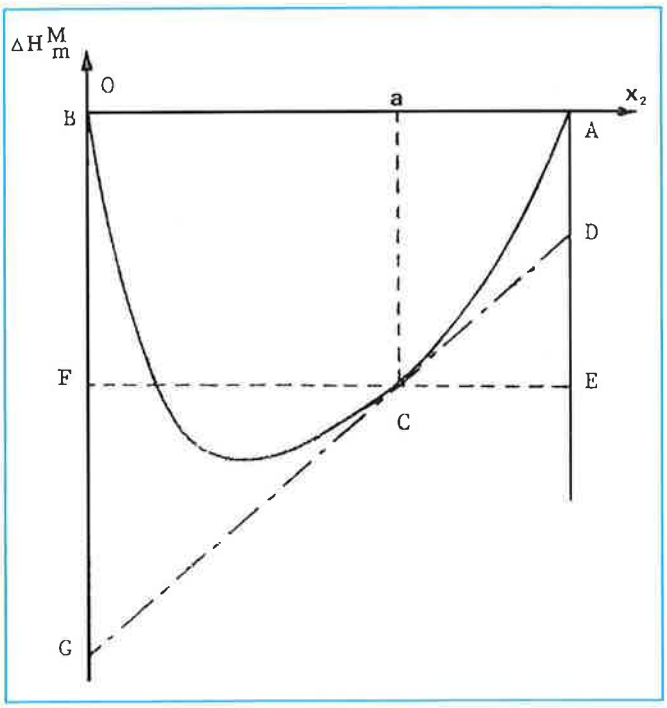


Figure 1 - **Courbe $\Delta H^M_{m2} = f(x_2)$**

* Gredic, université de Pau, UFR Sciences et Techniques, avenue de l'Université, 64000 Pau. Tél. : 59.32.31.65. Fax : 59.62.76.71.

Détermination expérimentale des enthalpies de mélange

Elle repose sur la relation donnant la quantité de chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur lors du mélange :

$$Qp = \int_{T_0}^{T} C_{p,\xi}\ dT + \Delta H^M_{T_0}$$

avec :

$\Delta H^M_{T_0}$ = enthalpie résultant du mélange eau-éthanol (à T_0).

$C_{p,\xi}$ = capacité thermique du calorimètre et de son contenu pour l'état d'avancement ξ (état final).

$C_{p,\xi} = mc_{p,sol} + C_p$ (calorimètre), avec $c_{p,sol}$: capacité thermique massique de la solution.

Si la transformation est réalisée dans un calorimètre adiabatique : $Q_p = 0$

$$\Rightarrow \quad \Delta H^M_{T_0} = -(mc_p + C_{p(Calo)})\ (T - T_0)$$

Pour calculer les différentes enthalpies de mélange, il est donc nécessaire de déterminer au préalable : Cp(Calo) et les c_p des solutions.

Ces déterminations sont réalisées par chauffage à l'aide d'une résistance parcourue par un courant I sous une tension U pendant un temps t, puis mesure des ΔT correspondants :

– d'une masse m' d'eau contenue dans le calorimètre

$$C_{p,\,calo} = \frac{UIt}{\Delta T} - m'c_{p,eau}$$

– de la solution eau-alcool de masse m contenue dans la calorimètre.

$$c_{p,\,sol} = \frac{UIt}{m\Delta T} - \frac{C_{p,\,calo}}{m}$$

Pour des raisons de simplification nous avons choisi de déterminer les enthalpies massiques de mélange :

$$\Delta h^M = \frac{\Delta H^M}{m} = \frac{-(mc_p + C_{calo})\ (T - T_0)}{m}$$

Les étudiants doivent étudier six mélanges parmi les douze proposés, les résultats sont ensuite mis en commun.

Utilisation du micro-ordinateur

Nous avons introduit le micro-ordinateur en TP pour l'acquisition et le traitement de données.

Acquisition des données

Le montage expérimental est représenté sur la *figure 2*. il est constitué d'un calorimètre ainsi que d'un ensemble de mesure de température piloté par un micro-ordinateur compatible PC.

Les sondes de mesure et de référence, réalisées à partir d'un circuit électronique Analog Device AD-590 (sonde de température 1µ A/K ; - 55 à + 150°C), sont reliées à un boîtier A qui délivre en sortie une tension proportionnelle à la différence de température $T_M - T_R$.

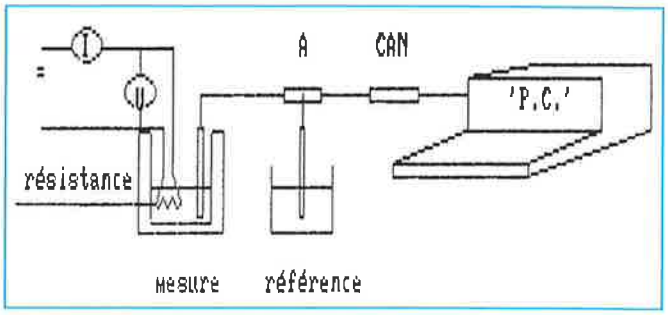


Figure 2 - **Schéma du dispositif expérimental.**

Le convertisseur analogique numérique CAN, de fabrication maison [1], transforme la tension précédente en information binaire nécessaire à l'ordinateur. Il est relié à une carte d'acquisition fabriquée à Taïwan permettant de faire de 1 à 100 mesures par seconde.

Tracé des courbes T = f(t)

Les variations de température mesurées successivement après le mélange (correspondant à un volume constant de 100 cm³) puis après chauffage (*figure 3*) conduisent à la détermination des quantités de chaleur mises en jeu.

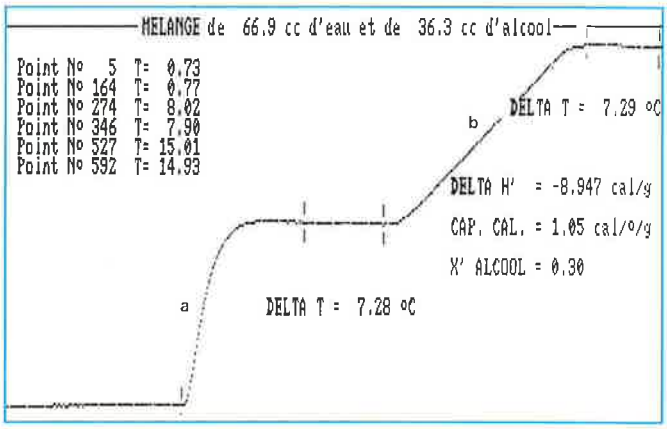


Figure 3 - **Exemple de courbe de variation de température, a mélange, b chauffage.**

Calculs

Il est alors possible, après avoir déterminé la capacité thermique (équivalent en eau) du calorimètre et de ses accessoires, de calculer les capacités thermiques massiques et les grandeurs de mélange des diverses solutions. L'organigramme du module acquisition et calcul est donné en annexe.

L'obtention de résultats corrects nécessite :

– une bonne agitation du mélange à l'aide d'un agitateur magnétique,

– le contrôle de la valeur de la capacité thermique du calorimètre et de ses accessoires en répétant les mesures 2 à 3 fois,

– d'attendre que la température soit suffisamment stabilisée avant le chauffage de la solution.

Le positionnement des points expérimentaux sur le graphe $\Delta h^M = f(x'_a)$ est présenté aux étudiants.

L'analyse complète de l'incertitude sur la détermination de Δh^M est effectuée, par les étudiants, pour un point du graphe.

Traitement des résultats

Il est ensuite demandé aux étudiants :

– d'utiliser un programme d'ajustement au sens des moindres carrés pour déterminer l'expression analytique du polynôme d'ajustement sur les points expérimentaux (*figure 4* et *organigramme* en annexe)

La comparaison de la courbe expérimentale et de celle obtenue par le calcul à partir des valeurs des tables fait apparaître une concordance assez satisfaisante, notament pour les faibles valeurs de x_2 .

– De réaliser un programme permettant de déterminer les enthalpies massiques partielles de l'eau et de l'alcool pour $x'_a = 0{,}25$.

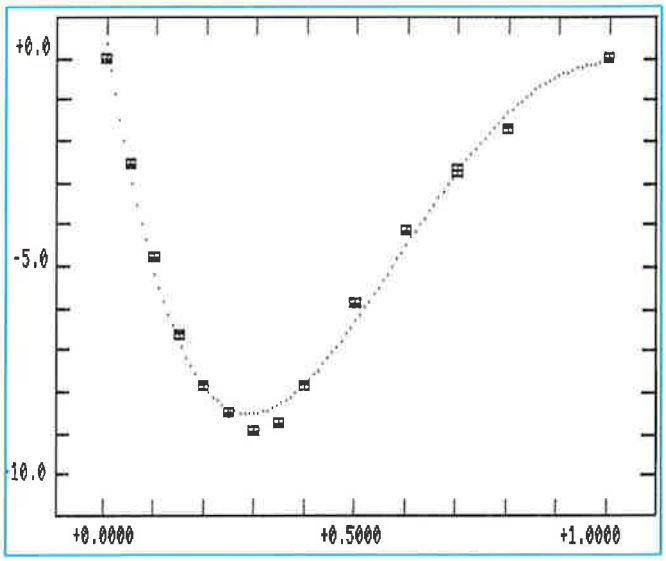


Figure 4 - **Points expérimentaux et polynôme d'ajustement.**

Conclusion

Cette manipulation sur la détermination des grandeurs molaires partielles est réalisées à l'université de Pau depuis de nombreuses années. L'introduction du micro-ordinateur a permis à l'étudiant :

– d'être libéré des tâches fastidieuses de relevés de températures, de tracé des courbes $\Delta T = f(t)$, de calculs nombreux et répétitifs (C_{Calo} ; $c_{p,\,sol}$, Δh^M) ,

– de détecter immédiatement les éventuels points aberrants sur le graphe $\Delta h^M = f(x_2)$; ce qui lui permet de refaire immédiatement la manipulation correspondante,

– de modéliser le phénomène observé,

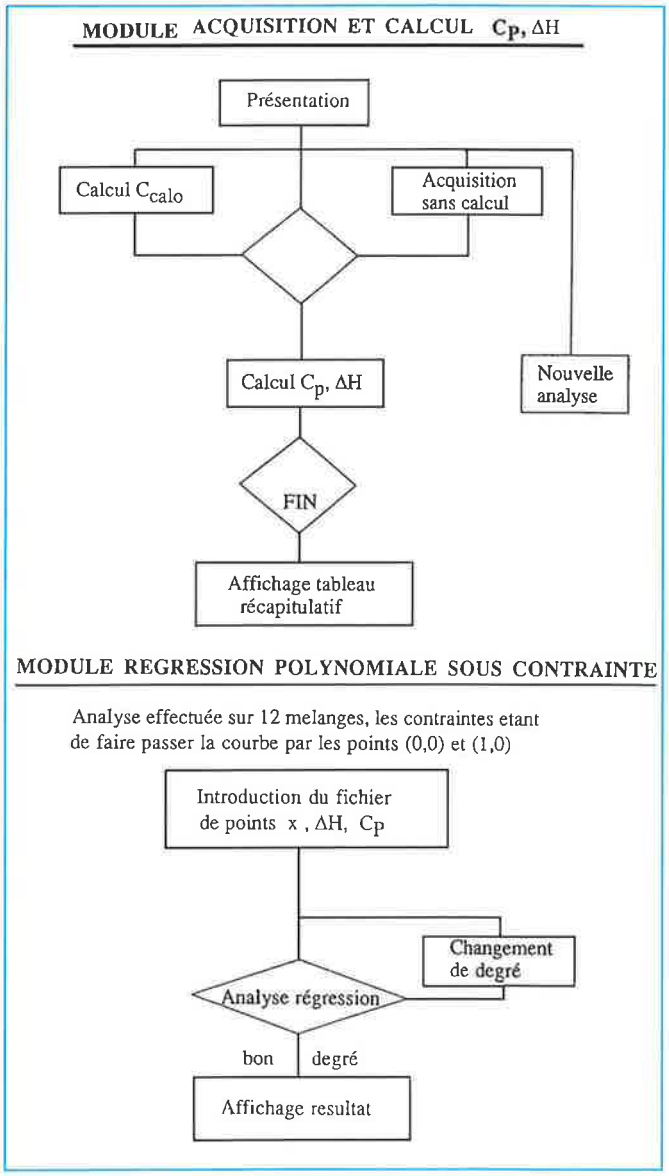
– d'utiliser le modèle pour la détermination des grandeurs cherchées et d'obtenir des valeurs situées dans un domaine d'incertitude de beaucoup moins grande amplitude que celui résultant de l'utilisation d'une méthode «manuelle».

Références

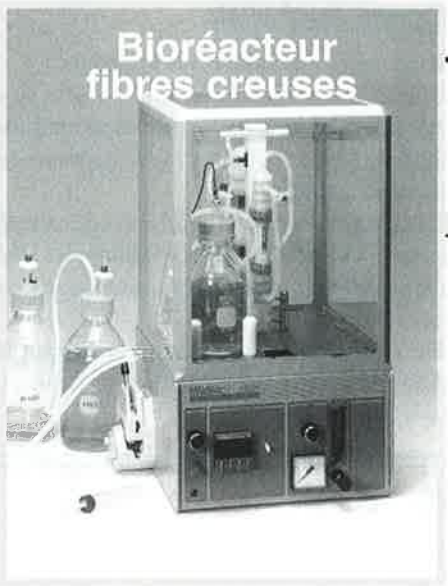
[1] Bonnecaze G. , Cardy H., Dargelos A., Guihal C. , Liotard D., Couplage d'un micro-ordinateur avec des expériences de travaux pratique, *L'Actualité Chimique*, **1985, *10*,** p.41-43.

Annexe

Organigramme du programme d'ajustement



BIOWHITTAKER



CULTURE CELLULAIRE A HAUTE DENSITE

Le choix Setec

Bioréacteur MAbMAX™/Tricentric™ : la fibre creuse pleine de promesses

Innovant — Concept des doubles fibres creuses emboitées.

Performant — Viabilité cellulaire exceptionnelle. Obtention en quantité des produits dérivés.

Avantageux — Réacteurs Tricentric™ autoclavables 10 fois.

Souple — Utilisation autonome/incubateur.
Chambres de culture Tricentric™ 1, 4, 73 ml.
1, 4 réacteurs Tricentric™/système.

Tél. (1) 43 94 29 29
Fax. (1) 48 77 81 28

CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

CNRS **Formation**

au service de l'Entreprise

du 9 au 13 octobre 199 à BONDY (93)
Spectrométrie d'absorption atomique. Initiation

du 16 au 20 octobre 199 à ORSAY (91)
Initiation aux méthodes de spectroscopie laser : applications à la chimie et à la biologie

du 13 au 17 et 28-29 novembre 199 à ORSAY (91)
Formation de la Personne Compétente à la radioprotection (Option IIB sources non-scellées)

stage à la carte à CLERMONT-FERRAND (63)
Les risques chimiques en laboratoire. Initiation

Catalogue, programme et inscriptions :
CNRS **Formation**
1 place Aristide Briand- 92195 MEUDON Cedex - FRANCE
Téléphone : (33-1) 45 07 56 72 - Télécopie : (33-1) 45 07 59 00