

**Université Mohammed V – Agdal
Faculté des Sciences de Rabat
Département de Chimie**

Cours Master de Chimie

2^{ème} année

**Calorimétrie
et
applications**

Pr. M. Mekkaoui

Année Universitaire : 2007-2008

Principe

* La détermination de la fonction enthalpie de mélange d'un système nécessite la synthèse, dans le calorimètre, de nombreux alliages de compositions différentes.

* La complexité du problème ne fait que croître avec le nombre de constituants de l'alliage à étudier.

- Dans la plupart des cas, les mesures calorimétriques sont effectuées à pression constante que nous assimilerons à la pression de référence ($P^{\circ} = 10^5 \text{ Pa}$), approximation acceptable pour l'état liquide :

la quantité de chaleur mise en jeu correspond alors à une variation d'enthalpie de référence :

$$Q_P = \Delta_{\text{mix}} H^{\circ}_m$$

Formation d'un alliage binaire

La formation d'un alliage binaire [A+B] liquide à température expérimentale et à une pression constante, à partir des corps simples A et B liquides à cette même température – état pris comme état de référence – est symbolisée par :



n_A et n_B : quantités de matière (moles) de chaque métal.

La variation d'enthalpie, $\Delta_{\text{mix}} H^\circ_m$, lors de cette réaction de formation du système binaire est :

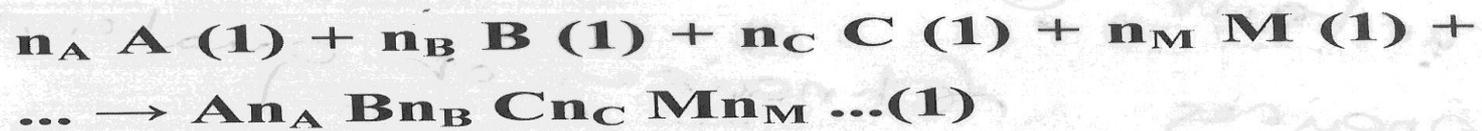
$$\Delta_{\text{mix}} H^\circ_m = n_A \cdot (H_A - H_A^*) + n_B \cdot (H_B - H_B^*)$$

H_A, H_B : enthalpies molaires partielles de A et B dans le binaire

H_A^* et H_B^* : celles des états de référence.

Formation d'un alliage à n constituants

La formation d'un alliage à n constituants, à pression constante, à partir des corps simples liquides à la température expérimentale est représentée par :



L'accroissement enthalpique créé par la formation de l'alliage pluraire à partir des corps simples est :

$$\Delta_{mix} H^{\circ}_m = \sum_i^n n_i \cdot (H_i - H_i^*)$$

- **L'enthalpie étant une fonction d'état → sa variation est indépendante du chemin suivi « corps simples vers alliage ».**

- **L'accroissement d'enthalpie qui accompagne la formation de l'alliage à n constituants peut donc s'obtenir par d'autres chemins : celui qui passe par la formation successive des alliages binaires, ternaires, ... (n-1) constituants, n constituants.**

- **Les accroissements d'enthalpie $\Delta_{\text{mix}}H^\circ_i$, caractérisant la formation des systèmes inférieurs peuvent être déterminés, puis celui correspondant à la formation du système pluraire ($\Delta_{\text{mix}}H^\circ$) sera la somme des $\Delta_{\text{mix}}H^\circ_i$, mesurées précédemment.**

Comment préparer un alliage ?

- ❖ **Pour élaborer un alliage : les métaux utilisés doivent être de très haute pureté (99,99% en masse ou en mole).**
- ❖ **Les morceaux de métaux doivent être rincés à l'acétone (p.a.), séchés, pesés et enfin placés dans le creuset.**
- ❖ **Toutes les masses sont déterminées à 0,02 milligramme près, à l'aide d'une balance de précision.**

Appareillage et Méthode

Le principe de la calorimétrie a été formulé en 1922 par Tian. Après un nombre considérable de modifications apportées tant dans le principe que dans la fabrication par Calvet, le microcalorimètre Tian-Calvet est devenu un appareil commercial.

Il existe trois types de microcalorimètres :

298 < T(°K) < 473 microcalorimètre à température ambiante

473 < T(°K) < 1373 microcalorimètre à haute température

1373 < T(°K) < 1723 microcalorimètre à très haute température

Calorimètre haute température

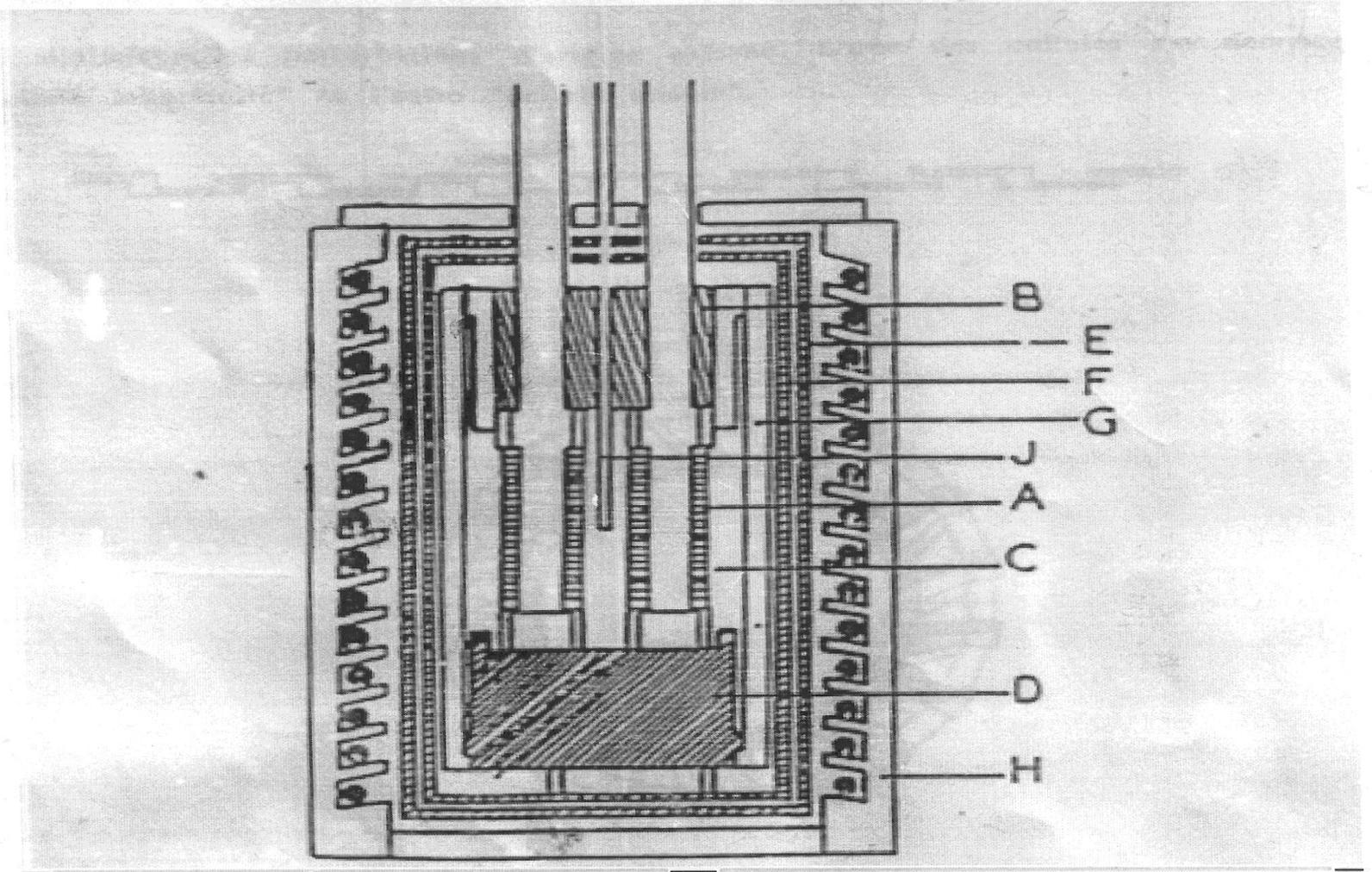
Bloc calorimétrique

le matériau utilisé est l'alumine moulée sous pression. La figure représentant une coupe du calorimètre met en évidence ses parties essentielles :

- ❖ Le bloc cylindrique est constitué des parties ajustées avec précision B, C et D**
- ❖ Le cylindre (C) est vidé : deux logements sont prévus pour les fluxmètres (A), en position symétrique par rapport à son axe, suivant lequel un conduit (J) est ménagé de manière à insérer le thermocouple permettant de repérer la température expérimentale.**
- ❖ Le bloc est entouré de trois enceintes cylindriques E, F, et G (généralement en alumine) permettant une meilleure répartition de l'énergie produite par le four. L'ensemble est placé dans un four (H) enfermé dans une enceinte en acier.**

Coupe verticale

« calorimètre haute température »



Les cellules (ou piles) calorimétriques

- Chaque pile est constituée d'un tube d'alumine à fond plat de 16 mm de diamètre et 80 mm de hauteur, entouré par 22 anneaux d'alumine supportant chacun dix-huit thermocouples (soit au total 396 thermocouples) montés en série.
- Ces thermocouples sont constitués de bandes de platine et de platine rhodié à 10% en masse de rhodium soudées alternativement de façon à former un ruban continu bobiné sur chaque anneau ajouté. *Fig 2b*
- Toutes les soudures internes sont en contact avec la cellule expérimentale et toutes les soudures externes sont plaquées contre le bloc d'alumine.
- Les deux piles sont montées en opposition afin de minimiser les perturbations d'origine externe. L'une des cellules est nommée 'cellule laboratoire' et l'autre 'cellule témoin'.

vvvvvvvv

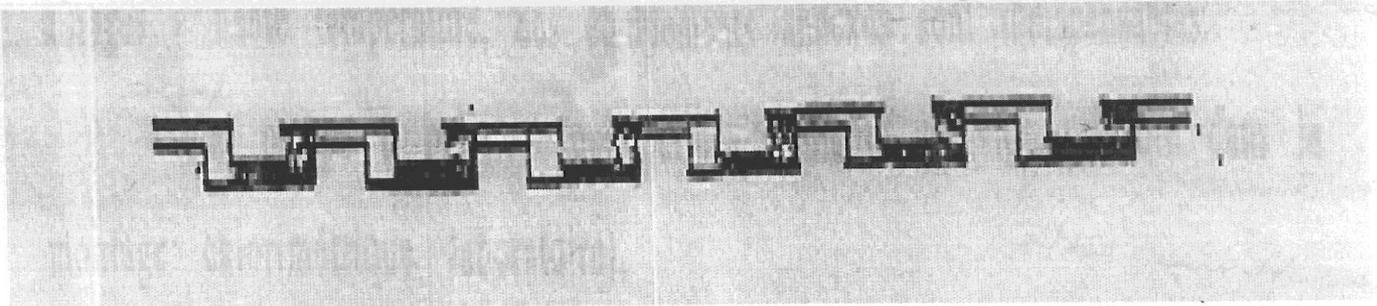


Fig. 2a

vvvvvvvv

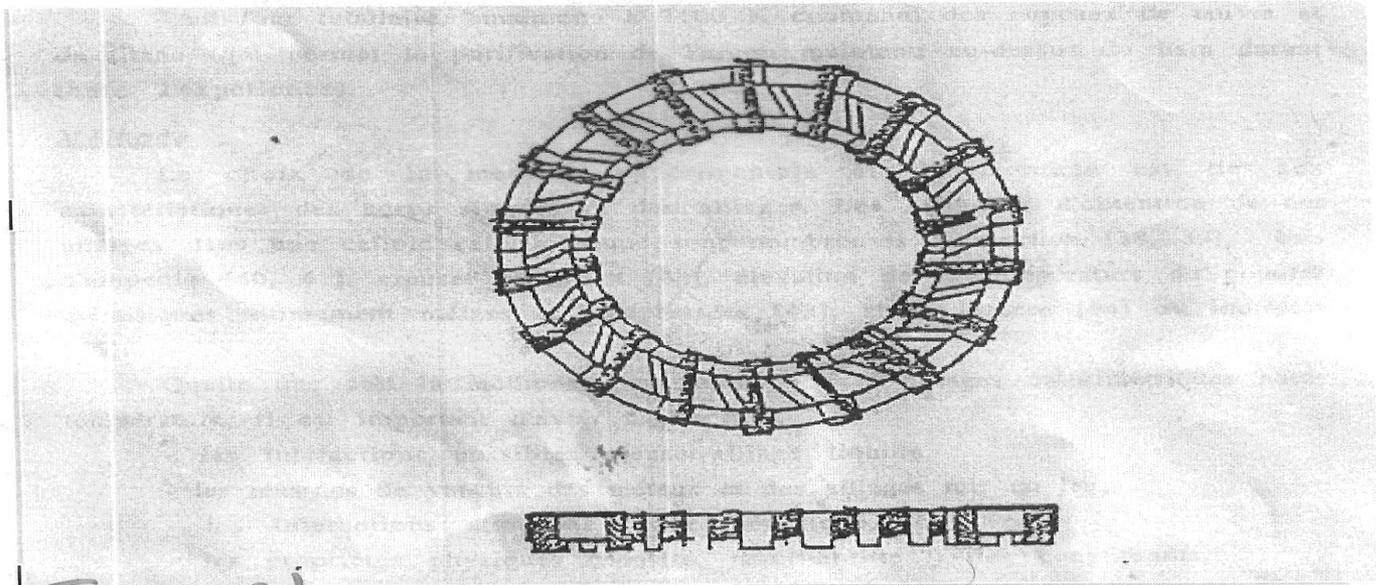


Fig: 2b

Appareils périphériques

Four et sa régulation

La température expérimentale est maintenue constante grâce à une régulation électronique commandée par une sonde en platine (de résistance 100Ω à 273 K) placée entre les deux premières enceintes du calorimètre. Un dispositif permet la programmation linéaire de la température, de vitesse comprise entre $0,5$ et 5 degrés par heure.

On peut donc utiliser ce calorimètre en analyseur enthalpique différentiel à vitesse très faible.

Circuits annexes

Pour travailler dans les conditions imposées par la réactivité des métaux et alliages à haute température, des équipements annexes sont indispensables.

- ❖ **Une pompe à palettes (qui permet d'obtenir un vide primaire dans le montage calorimétrique laboratoire),**
- ❖ **Une bouteille de gaz inerte (argon U) (débarassé des traces résiduelles d'humidité et d'oxygène),**
- ❖ **Un four tubulaire maintenu à 1100 °K contenant des copeaux de cuivre et de titane (qui permet la purification de l'argon maintenu au-dessus du bain durant toute l'expérience),**

Méthode expérimentale

Le choix de la méthode expérimentale et du montage dépend des caractéristiques des métaux et des alliages.

Les méthodes d'obtention de ces alliages dans une cellule calorimétrique sont nombreuses :

- injection ;**
- bris d'ampoule ;**
- creuset basculant ;**
- chute directe ou indirecte.**

Quelle que soit la méthode à utiliser, il est important de connaître :

- **Interaction creuset - alliage liquide ;**
- **Tension de vapeur des métaux et des alliages ;**
- **Interaction atmosphère - bain métallique,**
- **Propriétés physiques des constituants (densité, mouillabilité ...).**

Ces contraintes imposent :

- ✓ **l'utilisation des creusets inertes (graphite, alumine ...) ;**
- ✓ **le contrôle de la pression, de la température et surtout de l'atmosphère (argon débarrassé des traces d'oxygène et d'humidité) ;**
- ✓ **l'agitation du bain dans certains cas.**

Chute directe

ou

« drop method »

❖ Simple et rapide donc fréquemment utilisée.

❖ Présente deux variantes :

• Avec agitation

Mise en œuvre chaque fois qu'il existe une différence notable de masse spécifique entre les métaux posant ainsi un problème d'homogénéisation du bain.

* Sans agitation.

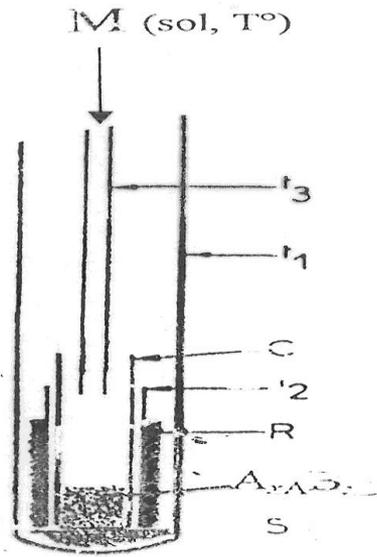
Dans le cas de l'obtention d'un ternaire à :



Méthode de la chute directe

Chute d'un métal M

Sous atmosphère *inerte*
(Ar, N₂, ...)



$$Q_p = \Delta_{\text{mix}} H^\circ + n_m [H_{\text{m, M}}^*(\text{liq}, T) - H_{\text{m, M}}^*(\text{c}, T^\circ)]$$

Introduction automatique des échantillons + système d'acquisition des données.

Le montage comporte :

- ❖ **Un creuset laboratoire C en graphite contenant le métal pur ou une fraction de l'alliage ;**
- ❖ **Un support S, en graphite, placé au fond de la cellule expérimentale t_1 en quartz ;**
- ❖ **Un tube t_3 guide depuis l'extérieur la chute d'un échantillon solide du métal ajouté ;**
- ❖ **Une résistance R bobinée sur un tube d'alumine t_2 entourant le creuset C permet de réaliser un étalonnage électrique.**

Dans ces conditions, la chaleur mise en jeu Q_{mes} est la somme de :

- ✓ $Q_{e,s}$ quantité de chaleur dûe à l'échauffement de n_C moles de C solide ajoutées de T_{amb} à T_{fus} ,
- ✓ Q_{fus} quantité de chaleur dus à la fusion de ces n_C moles à $T_{fus}(C)$,
- ✓ $Q_{e,l}$ quantité de chaleur d'échauffement de n_C moles de métal C liquide de T_{fus} à T_{exp} ,
- ✓ Q_{mix} : terme recherché, l'accroissement d'enthalpie dû à la formation du ternaire à partir de l'alliage binaire et du corps C liquides à T_{exp} .

Si le mélange ternaire est obtenu par addition de n_C moles de $C(s)$ au binaire $A_{n_A} B_{n_B}$ liquide à T_{exp} :

$C_{m,p}(C,s,T)$ et $C_{m,p}(C,l,T)$ étant les capacités calorifiques molaires de C , à l'état solide et à l'état liquide,

$\Delta_{fus}H^{\circ}_m$ l'enthalpie molaire de fusion de C à sa température de fusion :

$$Q_{mes} = n_C \cdot \left[\int_{T_{amb}}^{T_{fus}} C_{m,p}(C,s,T) dT + \Delta_{fus}H^{\circ}_m(C) + \int_{T_{fus}}^{T_{exp}} C_{m,p}(C,l,T) dT \right] + Q_{mix2}$$

$$Q_{mes} = Q_{ch+fus} + Q_{mix2}$$

Si, $\Delta_{mix}H^{\circ}$ représente le terme enthalpique recherché, ramené à une mole d'alliage, il s'exprime par :

$$\Delta_{mix}H^{\circ} = \frac{Q_{mix2}}{n_A + n_B + n_C}$$

Chute indirecte

- Mise en œuvre lorsque Q_{mes} et $Q_{\text{ch+fus}}$ sont de même ordre de grandeur c'est-à-dire que Q_{mix} est très faible devant $Q_{\text{ch+fus}} \rightarrow C_{m,p}(C,s,T)$, $C_{m,p}(C,l,T)$ et $\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}_m(C)$ doivent être connues avec une précision suffisante.
- Permet de séparer l'effet de chute et de fusion de l'effet de mélange \rightarrow deux thermogrammes sont enregistrés, et la durée d'une manipulation est nettement plus importante.

Montage de la chute indirecte

Au montage de la chute directe est ajouté un entonnoir (F) en graphite placé au-dessus du creuset à T_{exp} dont l'orifice est fermé.

En chute indirecte, deux étapes sont nécessaires :

- ❖ Première étape : chute de C dans l'entonnoir solidaire du creuset à T_{exp} :

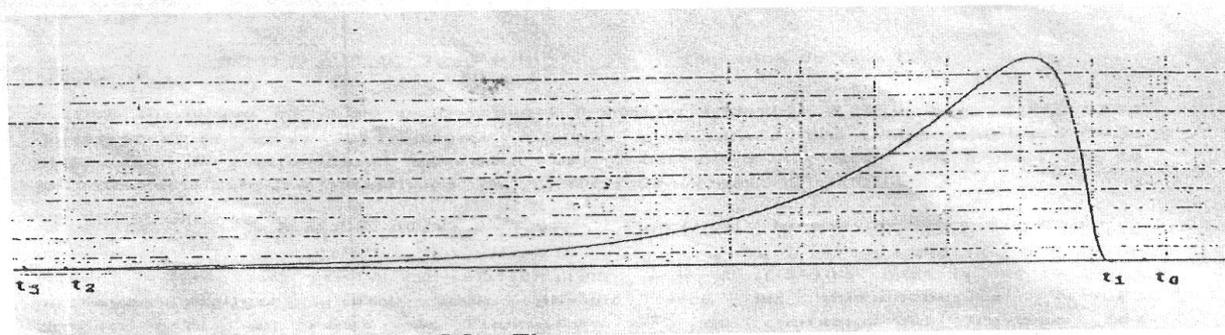
$$Q_{mes}(1) = n_C \cdot \left[\int_{T_{amb}}^{T_{fus}} C_{m,p}(C, s, T) dT + \Delta_{fus} H^{\circ}_m(C) + \int_{T_{fus}}^{T_{exp}} C_{m,p}(C, l, T) dT \right] = Q_{ch+fus}$$

- ❖ Deuxième étape : une légère élévation du tube de chute (soulevé grâce à un système électromagnétique) permet le passage du métal C de l'entonnoir au creuset qui sont tous deux à la même température avec :

$$Q_{mes}(2) = Q_{mix}$$

Il est possible d'effectuer un contrôle en faisant chuter un corps M dans le même corps M alors : $Q_{mes}(1) = Q_{chu+fus}$. Puis à l'ouverture de l'entonnoir, $Q_{mes}(2) = Q_{mix} = 0$ montre bien que l'entonnoir et le creuset sont à la même température.

Après chaque chute (directe ou indirecte), l'effet thermique produit au sein de la cellule laboratoire provoque une différence de température (θ) entre les soudures internes et externes des thermocouples.



A chaque instant, le flux thermique qui en résulte est proportionnel à cet écart θ . Le retour progressif à l'équilibre se traduit par des échanges de chaleur entre l'intérieur de la cellule et le bloc calorimétrique. Il s'en suit un thermogramme qui correspond à l'évolution du flux thermique Φ en fonction du temps ($\Phi = \delta Q / \delta t$), $dQ = \phi \delta t$

Mesure d'un effet thermique

Quelle que soit la méthode d'addition retenue, si l'on admet que, pour la pile calorimétrique détectrice, les hypothèses suivantes sont vérifiées :

❖ Variation lente de la température en fonction du temps

❖ Enceinte interne de conductivité thermique infinie (à chaque instant tous les points de l'enceinte laboratoire et de son contenu sont à la même température). Dans ces conditions, Tian a exprimé le flux thermique Φ sortant de la cellule de la manière suivante :

$$\Phi = p \cdot (T_{\text{int}} - T_{\text{ext}}) = p \cdot \theta$$

Avec : p coefficient de proportionnalité.

T_{int} et T_{ext} températures des enceintes interne et externe.

Dans ces conditions, $\mu \frac{d\theta}{dt}$ (quantité de chaleur mise en jeu) sert à faire varier la température de l'enceinte interne de $d\theta$ (μ étant la capacité calorifique apparente de l'enceinte interne).

Ceci permet d'écrire :

$$dQ(t) = p \cdot (T_{\text{int}} - T_{\text{ext}}) + \mu \cdot \frac{d\theta}{dt} \quad (\text{Équation de Tian})$$

Le flux thermique est donc proportionnel à chaque instant à $\theta = T_{\text{int}} - T_{\text{ext}}$, différence de température entre les soudures internes et externes des thermocouples. Cette différence de température engendre une force électromotrice aux bornes de la pile thermoélectrique constituée de n thermocouples :

$$E = \varepsilon \sum_{n=1}^n n_i (T_{\text{int}} - T_{\text{ext}}) \quad \text{où } \varepsilon \text{ est le pouvoir thermoélectrique}$$

Relation valable tant que q est suffisamment petit, c'est-à-dire, dans le cas où nous pouvons négliger l'effet joule produit dans les thermocouples (terme proportionnel au carré de l'intensité (I^2) du courant qui traverse les thermocouples devant l'effet thermoélectrique proportionnel à I).

Nous venons de voir que, moyennant certaines conditions, le flux thermique produit dans la cellule calorimétrique est à chaque instant proportionnel à la différence de potentiel mesurée aux bornes des deux thermopiles montées en opposition. Il suffit donc de détecter cette tension en fonction du temps pour en déduire toute grandeur proportionnelle à l'énergie mise en jeu.

Cette détection peut s'effectuer à l'aide de différents appareillages.

1- Galvanomètre (rappel historique)

En fermant le circuit des deux piles montées en opposition sur un galvanomètre, le déplacement y de son spot est proportionnel à θ . Ce qui peut s'exprimer par :

$$y = g \cdot \theta \quad \longrightarrow \quad \theta = \frac{y}{g}$$

Et la relation devient :

$$dQ(t) = \frac{p}{g} \cdot y + \frac{\mu}{g} \cdot \frac{d\theta}{dt}$$

$\frac{p}{g}$ et $\frac{\mu}{g}$ sont déterminés par étalonnage.

Si l'on considère la quantité de chaleur Q produite entre deux instants t_0 et t , c'est-à-dire pendant $\Delta T = t - t_0$, alors :

$$Q = \int_{t_0}^t \frac{p}{g} y dt + \int_{t_0}^t \frac{\mu}{g} \frac{d\theta}{dt} dt$$

Si S représente l'aire du thermogramme correspondant au déplacement du spot enregistré entre les instants t_0 et t par le suiveur de spot, v la vitesse de déroulement du papier, alors :

$$\int_{t_0}^t y dt = \frac{S}{v}$$

Il vient

$$Q = \frac{p}{g} \frac{S}{v} + \frac{\mu}{g} (y - y_0) \quad (1)$$

Pour toutes les expériences nous considérons que la réaction est terminée après un retour total à l'équilibre, ce qui signifie qu'aux instants t_0 et t nous avons les mêmes ordonnées donc $y = y_0$.

L'équation (1) devient : $Q = (p/gv).S$

Le terme $p/gv = \sigma$ est la constante d'étalonnage du calorimètre.

2- Voltmétrie : (méthode analogue à la précédente)

3- Acquisition de données par ordinateur

Un voltmètre digital compatible avec un ordinateur est branché aux bornes des piles calorimétriques. Un programme d'acquisition de données permet d'enregistrer, dans un fichier, la tension aux bornes des deux piles en opposition en fonction du La différence de potentiel aux bornes des deux piles du calorimètre peut être suivie sur un millivoltmètre (enregistreur) de sensibilité convenable. L'air sous la courbe $E = f(t)$ est alors proportionnelle à la quantité de chaleur mise en jeu dans le calorimètre.

résistance est pourvue de trois fils de sortie identiques ; deux de ces fils sont soudés à une de ses bornes, ce qui rend possible la détermination de la valeur de R au sein du calorimètre à la température de l'expérience. On effectue un étalonnage en produisant un courant d'intensité i dans la résistance R pendant un temps t. par effet Joule, une quantité de chaleur Q bien déterminée ($Q=R.i^2.t$) est libérée, elle se traduit par un thermogramme :

$$Q = \sigma \cdot S \quad \text{d'où} \quad R \cdot i^2 \cdot t = \sigma \cdot S \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{R \cdot i^2 \cdot t}{S}$$

Etalonnage par chute -

C'est un « étalonnage secondaire ». Dans ce cas l'effet thermique est obtenu par la chute d'une masse m d'un corps dont la capacité calorifique molaire à pression constante $C_{m,p}$, est connue avec une très bonne précision (alumine α , argent, or....). L'effet thermique Q mis en jeu correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température du corps chutant de la température ambiante à la température expérimentale.

Soit :

$$Q = \frac{m}{M} \cdot \int_{T_{amb}}^{T_{exp}} C_{m,p}(T) \cdot dT = n \cdot \int_{T_{amb}}^{T_{exp}} C_{m,p}(T) \cdot dT$$

M = masse molaire du corps utilisé comme étalon

Étalonnage

Toute mesure d'un effet thermique par calorimétrie, quelque soit le protocole expérimental choisi, nécessite un étalonnage du calorimètre (détermination de σ pour être faible).

Cette détermination doit se faire dans les mêmes conditions de l'expérience, en ne modifiant ni les matériaux, ni la géométrie du montage calorimétrique

Étalonnage par effet joule

Une résistance R est enroulée autour du creuset en graphite, elle est donc située au niveau du champ expérimental.

Soit S l'aire du thermogramme engendré par la chute de n moles du corps étalon, la constante d'étalonnage (ou sensibilité du calorimètre) a pour valeur

$$\sigma = \frac{Q}{S} \quad \text{Soit :} \quad \sigma = \frac{1}{S} \left[\frac{m}{M} \cdot \int_{T_{amb}}^{T_{exp}} C_p(T) \cdot dT \right]$$

Précision

Plusieurs chercheurs

~~Gambino, Hatem et Girard~~ ont réalisé des études très détaillées de la précision avec laquelle les mesures des enthalpies de formation peuvent être atteintes par calorimétrie. Ces études ont été faites en se basant sur les méthodes de chute. Il en ressort une supériorité qualitative de la méthode de chute indirecte sur la chute directe. Le premier conduit à une erreur d'environ $\pm 3 \%$ contre environ $\pm 5 \%$ dans de nombreux cas pour la seconde. Notons toutefois que l'erreur dépend du rapport entre les grandeurs Q_{mes} et Q_{chfus} .

Automatisation du calorimètre Calvet et système d'acquisition des données :

Pendant très longtemps les mesures des enthalpies de formation d'alliage ont été effectuées manuellement.

- Additions successives de petits morceaux de métal au bain liquide**
- Enregistrement d'une succession d'effets thermiques.**
- En pratique l'effet thermique se traduit par un pic dont la surface est proportionnelle à ce premier.**
- Cet ensemble d'opérations longues et fastidieuses est aujourd'hui remplacé par un traitement automatique.**
- La généralisation des micro-ordinateurs a permis une automatisation de ce type d'expérience**

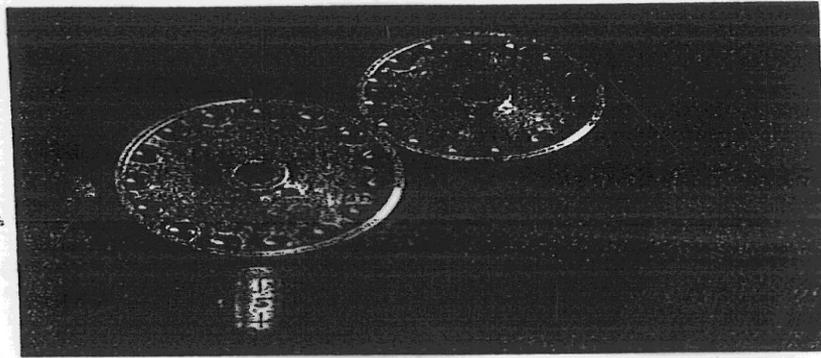
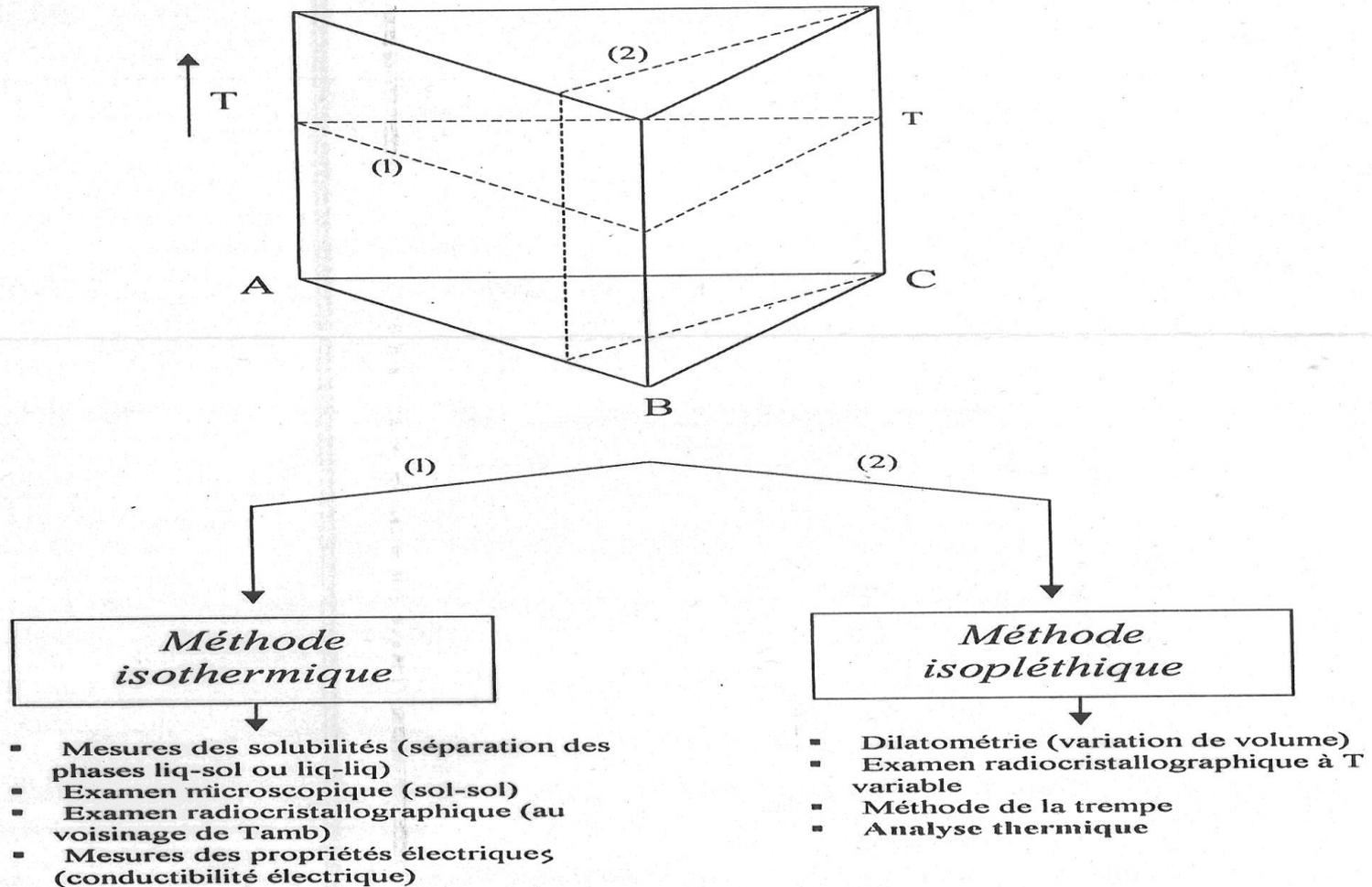


Figure IV-11 : Les plateaux circulaires de l'introducteur



Figure IV-12 : Retournement automatique des plateaux circulaires

Etablissement d'un diagramme d'équilibre des phases



Modèles d'origine théorique

- > Modèle de Hoch-Arpschoten

$$\Delta_{mix} H_m = \sum N_{AB} \cdot n_{AB} \cdot x_A [1 - (1-y)n_{AB}]^{-1}$$
- > Modèle de viiedema

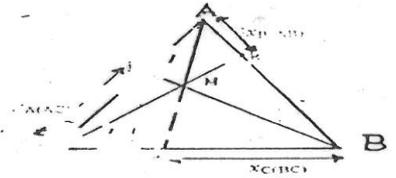
$$\Delta_{mix} H_m = - P.e. (\Delta \phi)^2 + C_0 \cdot (\Delta n_{ws})^{1/3} \gamma^2$$

Approche par le calcul

Relations d'interpolation

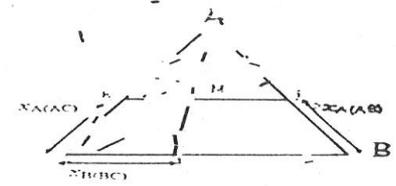
- > Relation de Kofe:

$$\Delta_{mix} H_m = (x_B + x_C)^2 \cdot \Delta_{mix} H_m(AB) + (x_A + x_C)^2 \cdot \Delta_{mix} H_m(AC) + (x_A + x_B)^2 \cdot \Delta_{mix} H_m(BC)$$



- > Relation de Kopp

$$\Delta_{mix} H_m = (x_B + x_C)^2 \cdot \Delta_{mix} H_m(AC) + x_A^2 (1 - x_A) \cdot \Delta_{mix} H_m(AC) + (x_B - x_A)^2 \cdot \Delta_{mix} H_m(AB)$$



- > Relation de Muggianu

$$\Delta_{mix} H_m = 4 x_A x_B / [(1+x_A-x_B) \cdot (1+x_B-x_A)] \Delta_{mix} H_m(AB) + 4 x_A x_C / [(1+x_A-x_C) \cdot (1+x_C-x_A)] \Delta_{mix} H_m(AC) + 4 x_B x_C / [(1+x_B-x_C) \cdot (1+x_C-x_B)] \Delta_{mix} H_m(BC)$$

Détermination du barycentre d'un diagramme ternaire

