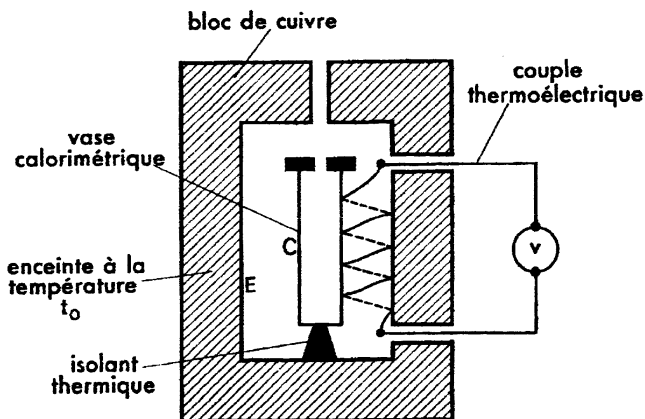


La microcalorimétrie en classes préparatoires

par C. et F. KELLER
Lycée Poincaré, 54000 Nancy

Nous avons tous dans nos souvenirs la description du microcalorimètre de TIAN et CALVET, avec son imposante masse de cuivre, son grand nombre de thermocouples, et pour finir le métabolisme de la mouche ou du grain de blé. Mais qui parmi nous a déjà utilisé un microcalorimètre, au fonctionnement si original relativement à la plupart des autres appareils destinés à mesurer une quantité de chaleur ?



Microcalorimètre de Tian et Calvet

La manipulation qui va suivre ne prétend aucunement «concurrencer» le microcalorimètre historique. Elle se contente d'en reprendre le principe pour la détermination d'une quantité de chaleur tout à fait macroscopique.

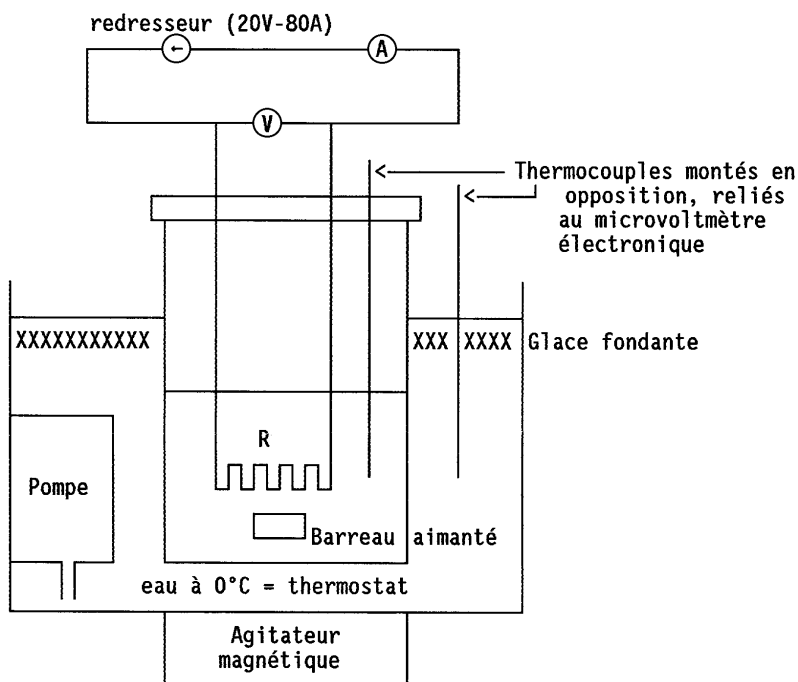
Avant d'en venir à la réalisation pratique, je crois bon de mentionner que cette manipulation a subi plusieurs évolutions. Réalisée à l'origine avec un microvoltmètre analogique dont on relevait l'indica-

tion à des dates régulières, elle est actuellement effectuée à l'aide d'un microordinateur qui fait les mesures et le traitement numérique approprié.

Pour la mesure de la différence de température entre le vase calorimétrique et l'extérieur, 2 thermocouples et un microvoltmètre (voir à la fin les modifications possible).

Pour l'étalonnage, un redresseur, un ampèremètre, un voltmètre et une résistance immergée dans le vase calorimétrique (n'importe quel morceau de résistance convient, une chute de résistance hélicoïdale utilisée couramment dans les sèche-cheveux par exemple).

Enfin un microordinateur interfacé au microvoltmètre. A noter qu'en cas d'impossibilité de réalisation de cette interfaçage, on peut relever manuellement les indications du microvoltmètre et entrer à la main ces valeurs dans l'ordinateur qui fera alors les calculs nécessaires.



1. PRINCIPE DE LA MICROCALORIMÉTRIE

Quand la durée de l'expérience ou l'écart de température entre l'intérieur et l'extérieur d'un calorimètre ne peuvent être réduits, les méthodes classiques de calorimétrie sont inapplicables, même si on essaie de prendre en compte les fuites thermiques.

La microcalorimétrie permet de s'en sortir puisqu'elle consiste justement à relever ces fuites entre le système calorimétrique et un thermostat de température constante $\theta_0 = 0^\circ\text{C}$ en général. Deux cas peuvent se présenter :

– la chaleur à mesurer Q est apportée sur une durée τ finie ; la température θ du bain passe de θ_0 , sa valeur initiale, à θ_e une valeur extrême, pour revenir à θ_0 au bout d'une très longue durée T :

$$Q = \alpha \int_0^T (\theta - \theta_0) dt.$$

– la chaleur à mesurer est apportée en permanence ; au bout d'un certain temps, un régime permanent s'établit, pour lequel la chaleur q_e apportée par unité de temps est exactement compensée par les fuites pendant la même durée, ce qui permet à la température de se fixer à une valeur constante θ : On a alors $q = \alpha (\theta - \theta_0)$ par unité de temps.

Dans cette manipulation, on va expérimenter le premier cas. L'écart de température $\theta - \theta_0$ entre le vase calorimétrique et le thermostat est proportionnel à la différence de potentiel e existant entre deux thermocouples : l'une plongeant dans le vase calorimétrique, l'autre dans le

thermostat. On aura donc $Q = \beta \int_0^T e dt$. Si on relève e en fonction du

temps, puis qu'on détermine l'aire A_2 sous la courbe $e = f(t)$, on trouve une quantité proportionnelle à Q .

Pour éliminer le coefficient de proportionnalité, on procédera à un étalonnage préalable, en apportant une quantité de chaleur connue : courant électrique d'intensité I , maintenu dans une résistance chauffante

sous une tension V , pendant une durée τ : $V I \tau = \beta \int_0^{\tau'} e_{\text{étal.}} dt$; d'où une

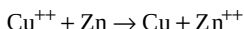
aire A_1 sous la courbe $e_{\text{étal.}} = g(t)$

$$Q = V I \tau A_2 / A_1$$

Le relevé des deux aires se fera grâce à un ordinateur.

2. RÉALISATION PRATIQUE

L'appareil va servir à la mesure d'une chaleur de réaction. Pour des raisons pratiques évoquées plus loin (voir le 1^{er} § du V), on mesure la chaleur de la réaction d'oxydation du zinc par le sulfate cuivrique :



Le matériel utilisé pour la réalisation du microcalorimètre est des plus courants au laboratoire de Physique :

- un cristallisoir ;
- un bécher ;
- un agitateur magnétique pour maintenir dans le bécher une température uniforme ;
- un agitateur en verre (ou mieux, une pompe d'aquarium) pour garder dans le cristallisoir une température bien homogène de 0°C.

3. DÉROULEMENT DE L'EXPÉRIENCE

a) *Étalonnage*

Le bécher contient initialement une solution de sulfate cuivrique (voir valeurs numériques et précautions à la fin), le cristallisoir un mélange eau-glace fondante. Il est impératif que le niveau de l'eau dans le cristallisoir soit au-dessus de celui de la solution du bécher, sinon on augmente considérablement les erreurs systématiques.

Les contenus du bécher et du cristallisoir étant agités en permanence, on attend que l'indication du microvolmètre se stabilise : la température dans le bécher est alors la même que dans le cristallisoir. On déclenche l'ordinateur pour qu'il relève la f.é.m. des thermocouples à des dates régulières. On fait alors passer un courant d'intensité connue, sous une d.d.p. connue pendant une durée déterminée. La température de la solution du bécher s'élève, passe par un maximum et décroît jusqu'à retrouver sa valeur initiale : l'étalonnage est terminé. L'ordinateur cesse alors de relever la f.é.m.

b) *Mesure de la chaleur de réaction*

On déclenche à nouveau l'ordinateur, puis on verse une masse connue de zinc en poudre dans le bécher ; ceci peut se faire en soulevant le couvercle, ou en versant la poudre de zinc dans une entonnoir bien sec passant par un orifice du couvercle. La réaction étant exothermique,

la température du contenu du bécher va s'élever, passer par un maximum, puis décroître lentement, au fur et à mesure que le zinc est oxydé. Cette fois encore, la mesure de f.é.m. cesse lorsque la température dans le bécher a retrouvé sa valeur initiale.

c) *Exploitation des mesures*

On fait calculer à l'ordinateur l'aire comprise entre chacune des courbes et l'axe des temps. La relation $Q = VIt A_2/A_1$ permet de connaître la quantité de chaleur dégagée pour la masse de zinc introduite, d'où la chaleur de réaction qui s'en déduit immédiatement.

4. ORDRE DE GRANDEUR DES VALEURS NUMÉRIQUES

Il va de soi que toutes les valeurs numériques devront être adaptées au matériel utilisé. Aucune d'entre-elles n'a de valeur critique. Telle que la manipulation est actuellement effectuée, on utilise :

- une tension de l'ordre de 7 volts ;
- une intensité de l'ordre de 9 ampères ;
- une masse de zinc de 2 grammes ;
- une durée de chauffage de l'ordre d'une minute ;
- 250 cm³ d'une solution de sulfate cuivrique à 0.25 mol.l⁻¹.

Dans l'expérience dont le graphe est proposé en annexe, l'enthalpie de réaction donnée par :

$$\Delta_r H = - VIt \frac{A_2}{A_1} \frac{M}{m},$$

où m désigne la masse de zinc utilisée et M la masse molaire du zinc.

Soit :

$$\Delta_r H = - 4.90 \times 9.50 \times 57.0 \times \frac{46.11}{18.87} \times \frac{65.35}{1.82} \approx -233 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Les tables donnent :

$$\Delta_r H = - 235 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (\text{B.U.P. n}^\circ 718)$$

5. INTERFAÇAGE ET COMPLÉMENTS

a) *Interfaçage*

Les thermocouples sont des thermocouples industriels de la marque THERMOCOAX, type **TCA 15/25/2, dont la f.é.m. est d'environ 41 $\mu\text{V.K}^{-1}$.**

Dans son principe même, la microcalorimétrie suppose des écarts de température très faibles entre le vase calorimétrique et le système avec lequel il échange de la chaleur (sinon la relation de Newton des échanges de chaleurs devient une approximation trop grossière). Il s'en suit que la tension délivrée par les deux thermocouples montés en opposition demeure très faible au cours de l'expérience, d'où la nécessité d'un appareillage sensible pour la mesure de cette tension. La solution que j'ai retenue utilise un microvoltmètre de bonne qualité (en l'occurrence un EVA de chez AOIP, qui figure toujours au catalogue). Il est utilisé sur le calibre 100 μV . Il comporte une sortie analogique [0, 1] Volt. C'est cette tension que mesure l'ordinateur par l'intermédiaire d'une carte KAP comportant un convertisseur analogique numérique donnant une résolution de 12 bits tout à fait suffisante. Cette solution n'est pas la seule possible ; je donnerai plus loin d'autres possibilités d'adaptation.

La tension maximal atteinte étant de l'ordre de 80 μV , la température dans le bécher ne dépasse donc pas 2°C, la loi de Newton est une approximation tout à fait satisfaisante.

b) *Fonction de l'ordinateur et exploitation des mesures*

En plus des mesures et du calcul de la chaleur de réaction, l'ordinateur sert également à :

- commuter la sortie analogique du microvoltmètre à la carte d'acquisition. En effets, le convertisseur analogique-numérique ne supporte pas les surtensions. Or il est fréquent de voir en Travaux Pratiques, entre les deux parties de la manipulation, un élève sortir du bécher le thermocouple qui y plonge ; la f.é.m. des thermocouples dépasse alors allègrement 100 μV , et la sortie analogique du microvoltmètre délivre en conséquence une tension très supérieure à 1 Volt ; d'où le risque pour le convertisseur. Une carte KAP comportant des sorties en «tout ou rien» fait basculer un relais qui assure la commutation.
- tracer les deux courbes donnant la f.é.m. des thermocouples en fonction du temps. On utilise pour cela une table trançante de la dotation informatique des CPGE ; mais tout autre traceur convient. Ce tracé est effectué en fin de manipulation.

c) Matériel et logiciel

L'ordinateur utilisé est à base de microprocesseur 80286 ; mais un «vieux micro» à base de 8086 ou 8088 convient également.

L'ordinateur effectue une mesure de f.é.m. par seconde. La durée de conversion autoriserait des mesures beaucoup plus fréquentes, mais cela est inutile. Ces résultats sont conservés en mémoire jusqu'à la fin d'une série de mesure, après quoi ils sont transférés sur disquette. Ce sont ces fichiers qui seront relus pour tracer les courbes sur papier.

En temps réel, l'ordinateur affiche à l'écran la courbe donnant la f.é.m. des thermocouples en fonction du temps. Les élèves peuvent ainsi suivre le déroulement de l'expérience de façon agréable (et ce d'autant plus si l'on dispose d'un écran couleur...).

Dans sa version actuelle, le logiciel est écrit en TURBO-PASCAL 6.0 avec utilisation de Turbo-Vision et d'écrans d'aide en ligne. L'usage du clavier est donc réduit à l'entrée du nom du fichier sous lequel toutes les valeurs numériques seront sauvegardées, à l'entrée des caractéristiques du chauffage (tension, intensité et durée) et de la masse de zinc.

d) Difficultés éventuelles et précautions à prendre

Les tensions mesurées par le microvoltmètre et l'interfaçage étant faibles, le moindre parasite est catastrophique : cela peut se traduire par un pic sur une des deux courbes, ou pire par le «plantage» de l'ordinateur. Les parades les plus efficaces sont des plus classiques :

- blindage de TOUS les conducteurs en amont de la carte d'acquisition. Le microvoltmètre doit être lui-aussi mis à la Terre.
- utilisation d'un condensateur de faible capacité en parallèle sur TOUS les interrupteurs, y compris le relais mentionné ci-dessus.

Les erreurs systématiques sont nombreuses, mais pas trop gênantes en fin de compte. Je ne citerai que celle liée au fait que la chaleur qu'échange le sulfate cuivrique ne se fait pas qu'avec un milieu à 0°C ; en effet, la surface libre du sulfate est en contact avec de l'air, d'où la présence d'un couvercle. Les mesures étant relatives, on peut réduire considérablement l'erreur liée à ce phénomène en adaptant les caractéristique du chauffage ainsi que la masse de zinc pour les 2 courbes obtenues au cours de la manipulation soient assez voisines.

Dans le dispositif expérimental proposé, le zinc est introduit à la température de la pièce et non à 0°C. Il en résulte une erreur systématique, mais qui reste très en-deçà des autres erreurs. En effet, la capacité calorifique d'une masse de zinc de l'ordre de 2 g est très inférieure à la capacité calorifique des 250 cm³ de la solution de sulfate cuivrique, et la variation d'enthalpie du zinc lors de son introduction dans la solution est négligeable devant la variation d'enthalpie née de la réaction chimique.

D'autre part, le zinc ne doit pas être aggloméré car alors seule une partie de la masse introduite est effectivement oxydée.

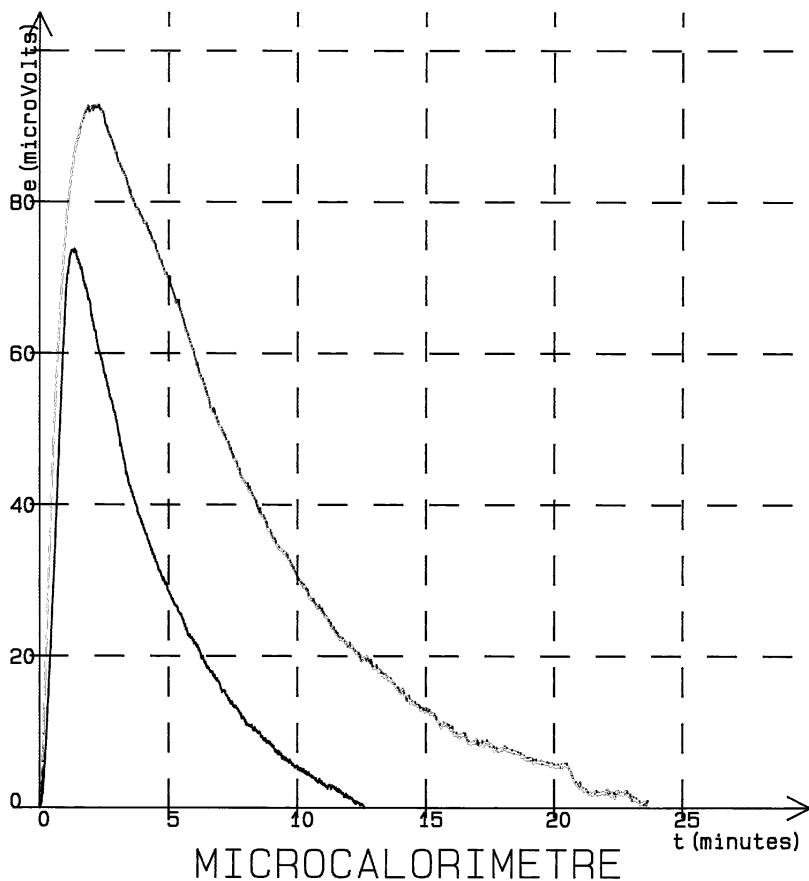
6. QUELQUES MODIFICATIONS POSSIBLES

Tout d'abord, il est possible d'étudier bien d'autres phénomènes avec le matériel cité. Mais il faudra prendre garde que le coefficient de proportionnalité β doit **impérativement** être le même lors de l'étalonnage et de l'expérience qui suit ; le niveau du liquide dans le bécher ne doit pas varier pendant tout le TP.

Telle qu'elle est réalisée, l'expérience demande d'avoir un microvoltmètre avec une sortie analogique. Mais si l'on a dans son établissement un collègue susceptible de fabriquer un amplificateur continu fiable à faible bruit de fond, rien n'interdit de l'interposer entre les thermocouples et une carte d'entrée analogique [0,5] volts très bon marché, voire déjà disponible dans l'établissement, ce qui rend la manipulation nettement moins onéreuse.

On peut enfin utiliser un microvoltmètre comportant une sortie numérique RS 232, ce qui évite toute carte supplémentaire. Il en existe de nombreux modèles sur le marché ; l'expérience a d'ailleurs fonctionné pendant 2 ans avec le multimètre *ITI* de *AOIP* qui comporte une sortie RS 232 et a une résolution de 1,25 μ V (prix : 3 000 F environ). Lors du passage en Turbo Pascal 6.0, il a été nécessaire de récupérer la sortie RS 232 de l'ordinateur pour y mettre la souris. D'où le fonctionnement actuel avec une carte d'interfaçage.

Dès l'instant où l'on fait un traitement informatique des données, il n'est pas indispensable d'utiliser un système de prise de température ayant une réponse linéaire. L'expérience montre que l'utilisation de thermistances donne des résultats satisfaisants.



Intensité = 9.50 Ampères ; Tension = 4.90 Volts

Durée de chauffage = 57.00 s ; Masse de Zn = 1.82 g

Surface sous la courbe d'étalonnage : 18.87 unités d'aire

Surface sous la courbe d'expérience : 46.11 unités d'aire

Chaleur de réaction : - 232.92 kJ/mol

BIBLIOGRAPHIE

Le schéma de la page 413 est repris en partie du livre «Chaleur» par M. JOYAL et P. PROVOST, Masson, 1964.