



Frédéric Elie on
ResearchGate

Chlorure de calcium

Frédéric Elie

septembre 2009, novembre 2009, 27 juillet 2010

CopyrightFrance.com

La reproduction des articles, images ou graphiques de ce site, pour usage collectif, y compris dans le cadre des études scolaires et supérieures, est INTERDITE. Seuls sont autorisés les extraits, pour exemple ou illustration, à la seule condition de mentionner clairement l'auteur et la référence de l'article.

« Si vous ne dites rien à votre brouillon, votre brouillon ne vous dira rien ! »
Jacques Breuneval, mathématicien, professeur à l'université Aix-Marseille I, 1980

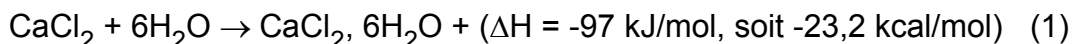
Abstract : expériences sur le chlorure de calcium... (Voir aussi article « [eau de chaux et chimie du calcium](#) »).

SOMMAIRE

- 1 - Réaction du chlorure de calcium avec l'eau
- 2 - Obtention du chlorure de calcium
- 3 - Mélanges réfrigérants
- 4 - Action des acides
- 5 - Propriété exothermique de la dissolution du chlorure de calcium dans l'eau

1 - Réaction du chlorure de calcium avec l'eau

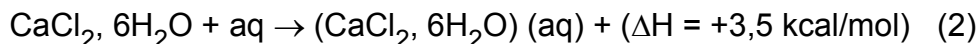
Le chlorure de calcium, de formule CaCl_2 (masse molaire $M = 111 \text{ g/mol}$), se présente aux conditions thermodynamiques standard sous forme d'un solide blanc (chlorure de sodium fondu ou anhydre). On le trouve aussi sous la forme de chlorure de calcium cristallisé ou hydraté $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (masse molaire $M = 219 \text{ g/mol}$), ou le chlorure de calcium desséché $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (masse molaire $M = 183 \text{ g/mol}$). Il est facilement soluble dans l'eau et l'alcool. C'est un composé fortement hygroscopique, ce qui veut dire qu'en présence d'eau il réagit pour donner un hydrate, avec dégagement de chaleur élevé :



On obtient alors le chlorure de calcium cristallisé, ou hydraté ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de masse molaire 219 g/mol (puisque $\text{H}_2\text{O} = 18 \text{ g/mol}$). En pratique il faut ajouter progressivement du carbonate de chaux (calcaire) dans de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide carbonique. A la fin de la réaction on filtre et, après concentration, on laisse cristalliser. Comme ce phénomène s'accompagne de sursaturation il faut ajouter un cristal de chlorure de calcium pur pour obtenir de beaux cristaux.

A noter que la dissolution du chlorure cristallisé en solution aqueuse nécessite un apport de

chaleur :

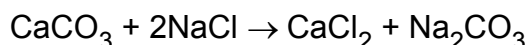


(rappel 1 kcal = 4,18 kJ).

2 - Obtention du chlorure de calcium

Souvent mélangé à des conglomerats présents dans l'eau de mer, les minerais, il est difficilement obtenu par raffinage. On peut obtenir le chlorure de calcium de plusieurs manières :

- en phase finale du procédé ammoniacque-soude :



(calcaire + chlorure de sodium → chlorure de calcium + carbonate de sodium) (3)

- par action de l'acide chlorhydrique sur le calcaire :
- le chlorure de calcium desséché s'obtient par évaporation à sec de solution de chlorure de calcium.
- le chlorure de calcium fondu ou anhydre se prépare en mettant dans un creuset le chlorure de calcium desséché et le faisant fondre par chauffage, puis en coulant le fondu sur un marbre poli.

Les cristaux de chlorure cristallisé ou hydraté se présentent en prismes hexagonaux incolores, leur goût est amer. A froid, ils sont solubles dans l'eau de poids égal.

Le chlorure desséché contient toujours des inclusions d'oxychlorure de calcium lorsqu'il résulte de la décomposition du sel de chlorure de calcium. Très hygroscopique (il absorbe l'eau) il est très utilisé pour dessécher les gaz ou les liquides en contact avec lui.

Le chlorure fondu ou anhydre se présente en masses blanches, déliquescentes, très solubles dans l'alcool et l'eau. Comme déjà dit, il réagit avec l'eau pour donner un hydrate avec fort dégagement de chaleur. Il s'associe aussi avec l'alcool et absorbe l'ammoniaque en quantité équivalente à son poids pour donner du $(\text{CaCl}_2, 8\text{NH}_3)$. Il fond à 300°C et est phosphorescent.

3 - Mélanges réfrigérants

On obtient des mélanges réfrigérants en combinant la glace et le chlorure de calcium cristallisé $(\text{CaCl}_2, 6\text{H}_2\text{O})$, avec absorption de chaleur (14,4 kJ/mol) pour se dissoudre dans l'eau. On obtient alors des températures de mélange qui peuvent atteindre -50°C. Voir article « [états de l'eau](#) ».

La raison de l'abaissement de la température est la suivante.

La dissolution des sels hydratés nécessite que les liaisons ioniques soient rompues, ce qui demande un apport de chaleur extérieur au sel. Toute dissolution s'accompagne d'un prélèvement de chaleur au milieu dans lequel elle se déroule :

- Si le milieu est de l'eau en train de chauffer l'apport de chaleur est assuré par la source de chaleur apportée à l'eau: par exemple, du sel ajouté à une eau qui entre en ébullition arrête provisoirement l'ébullition parce qu'une partie de la chaleur qui lui est nécessaire est transférée à la dissolution. Celle-ci est d'autant plus facilitée que la température est élevée (voir article « [dissolution](#) »).

- Si le milieu est à une température basse, mais néanmoins positive, la chaleur de dissolution est prélevée à l'eau liquide et la température de celle-ci diminue. Du sel (mais aussi du sucre) ajouté à une verre d'eau (ou de café) entraîne une baisse de température du liquide.

- Si le milieu dans lequel se dissout le sel est à une température positive mais proche de 0°C, l'abaissement de température va entraîner la congélation partielle du mélange. On s'en rend facilement compte par cette expérience : prendre un verre d'eau dont la température est de 2 ou 3°C, y verser du sel et laisser tremper un fil, et veiller à ce que l'ensemble demeure

quelques heures à cette température. On constatera que des cristaux se sont formés et attachés au fil : ils ont été obtenus par congélation du mélange eau + sel, et le fil a favorisé leur adhésion comme noyau de condensation.

- Si le milieu est constitué d'un mélange eau liquide + glace (à la température 0°C) l'ajout du sel fait descendre le mélange (eau liquide + glace + sel) à une température nettement inférieure à 0°C. Mais pour autant la congélation du mélange eau salée intervient à une température inférieure à 0°C à cause du phénomène de la **cryoscopie** (voir article « [dissolution](#) »). Ce phénomène – différent de celui des mélanges réfrigérants - est mis à profit pour assurer le dégel des routes (salage des routes gelées).

En employant comme sel le chlorure de calcium mélangé à de la glace pilée (0°C), dans les proportions 3 parties en masse de glace et 4 parties en masse de chlorure de calcium, on peut obtenir des températures de plusieurs dizaines de degrés au-dessous de zéro. Dans l'expérience (photos 0) nous avons obtenu -10°C en partant d'une température ambiante du chlorure de calcium d'environ 20°C.

Citons pour mémoire d'autres mélanges réfrigérants classiques :

Ces mélanges réfrigérants sont nombreux. Citons quelques-uns des plus usités: glace pilée + sel marin (en proportion en masse 2 pour 1), sulfate de soude hydraté + acide chlorhydrique concentré (en proportion en masse 8 pour 5), etc.



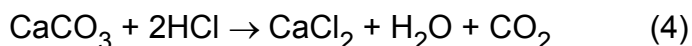
photos 0 : mélange réfrigérant obtenu avec des sels de chlorure de calcium hydraté et de la glace pilée

Dans les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (1880, tome 1), Marcellin Berthelot a formulé le phénomène des mélanges réfrigérants comme suit :

« Les mélanges réfrigérants constitués par des sels hydratés, associés aux acides, aux bases ou a d'autres sels, sont réglés par la théorie suivante: le phénomène anormal que ces mélanges manifestent résulte du concours des énergies chimiques avec des énergies étrangères. Les énergies chimiques agissent conformément au principe du travail maximum, pour déterminer une première réaction exothermique, dont toutes les autres sont la conséquence. Les énergies calorifiques interviennent ensuite en sens inverse pour déterminer une absorption de chaleur, sous sa quadruple forme de dissociation (sulfate de soude hydraté), de désagrégation par le dissolvant (équilibre entre le bisulfate de soude et l'eau), de dissolution (laquelle ne joue qu'un rôle intermédiaire dans le cas du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique concentré), enfin de liquéfaction (eau de cristallisation). »

4 - Action des acides

L'action de l'acide chlorhydrique sur le carbonate de chaux (calcaire) donne du chlorure de calcium et du gaz carbonique :



Attention : il se produit une vive effervescence et beaucoup de mousse qui déborde souvent. L'expérience a été faite avec des morceaux de coquille d'œuf et le résultat est plus spectaculaire qu'avec la craie (photo 1). Cela marche aussi très bien avec du vinaigre.



photo 1 : réaction du calcaire (coquilles d'œuf) et de l'acide chlorhydrique, avec formation de mousse

Pour obtenir le gaz carbonique et les traces de cristaux de chlorure de calcium le montage de la photo 2 a été employé : tube à essai contenant du calcaire (morceaux de coquille d'œuf, dont on a pris soin de retirer les membranes) et de l'acide chlorhydrique dilué, le tube étant relié par un tuyau à un autre tube à essai où l'on récupère le gaz carbonique.



photo 2 : montage simple pour récupérer le CO₂ à partir de la réaction du calcaire et de l'acide chlorhydrique

Dans le deuxième tube à essai on obtient bien le gaz carbonique : l'eau de chaux préalablement se trouble après mélange avec le gaz (on secoue le tube) (photo 3).

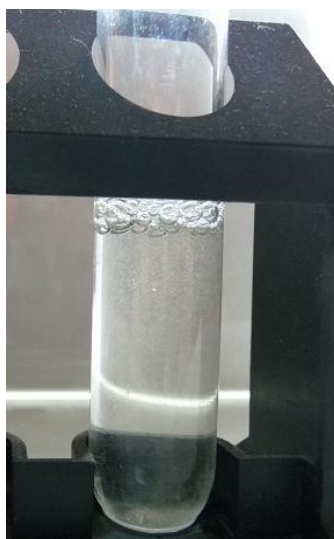


photo 3 : l'eau de chaux contenue dans le deuxième tube à essai se trouble par le gaz carbonique produit dans le premier tube

Dans le premier tube à essai, après avoir retiré les résidus qui n'ont pas réagi, on observe sur les parois des traces de cristaux de chlorure de calcium (photo 4).

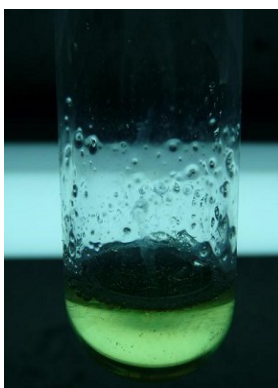


photo 4 : traces de cristaux de chlorure de calcium sur la paroi du tube à essai après réaction de l'acide chlorhydrique sur la craie

5 - Propriété exothermique de la dissolution du chlorure de calcium dans l'eau

On a voulu reproduire la réaction (1) du chlorure de calcium anhydre avec l'eau et en mesurer le dégagement de chaleur. Pour cela, nous avons pesé exactement 1 mole de chlorure de calcium anhydre CaCl_2 soit 111 g (figure 5) ainsi que 6 moles d'eau, soit 108 g (figure 6) puis nous avons mélangé le chlorure et l'eau dans un bécher, en assurant une agitation continue, et relevé au thermomètre la montée en température $\Delta\theta$ (figure 7). On a obtenu $\Delta\theta = 39^\circ\text{C}$. Compte tenu de la masse du bécher, en verre, soit $m' = 62$ g, l'enthalpie de l'ensemble bécher + mélange est :

$$\Delta H = (mc + m'c')\Delta\theta = (62 \times 0,9 + 219 \times 4,18) \times 39 = 37,9 \text{ kJ} = 9,062 \text{ kcal}$$

où nous avons adopté comme capacité calorifique du verre du bécher $c' = 0,9 \text{ kcal/g/K}$ et supposé que celle du mélange reste identique à celle de l'eau (ce qui est faux en toute rigueur !), soit $c = 4,18 \text{ kcal/g/K}$.



figure 5 – pesée du chlorure de calcium anhydre (1 mole)

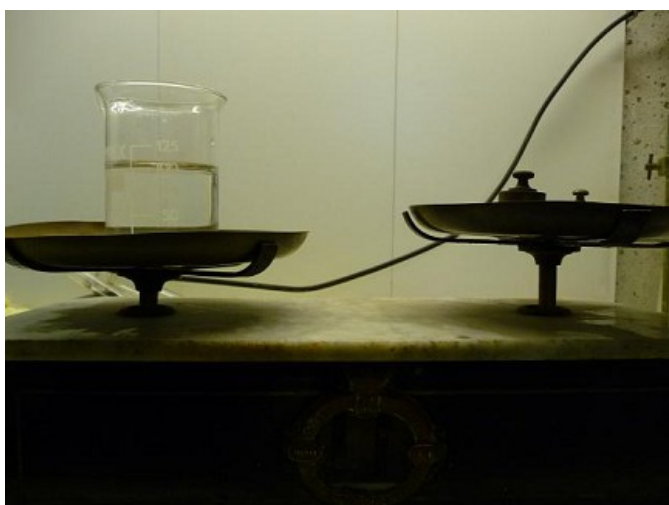


figure 6 – pesée de l'eau (6 moles)

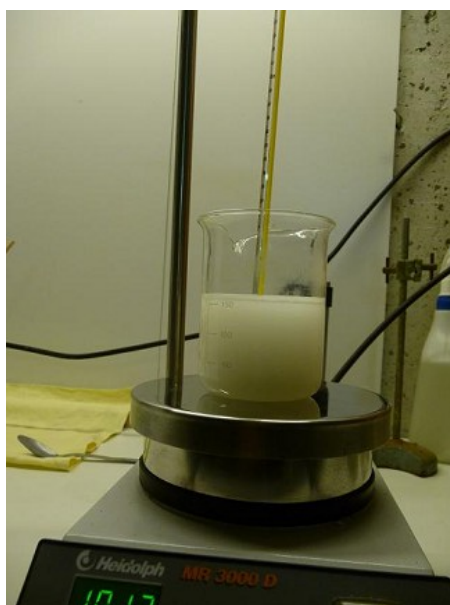


figure 7 – mélange du chlorure de calcium anhydre avec l'eau et évaluation du dégagement de chaleur

On voit que la valeur obtenue (9,062 kcal) est nettement inférieure, d'un facteur 2,6, au résultat escompté (23,2 kcal). Rien d'étonnant à cela :

- il y a beaucoup de déperdition de chaleur car nous avons fait l'expérience en milieu ouvert : il aurait fallu l'effectuer dans un calorimètre ;
- la mesure des masses et de la température est entachée d'erreur, encore qu'elle est marginale devant l'écart entre les résultats attendu et obtenu ;

- la capacité calorifique du mélange n'est pas 4,18 kcal/g/K, il aurait fallu la déterminer par calorimétrie ;
- les cristaux utilisés de chlorure de calcium comportent certainement des impuretés, ou sont partiellement déjà hydratés.

Quoi qu'il en soit, on notera que le mélange du chlorure de calcium hydraté (ou presque) avec l'eau est assez exothermique. Cette propriété est intéressante pour se faire une chaufferette d'appoint lorsqu'on a froid.

