3 Calorimétrie

La calorimétrie est la partie de la thermodynamique qui a pour objet la mesure des quantités de chaleur. Ce sont p.ex. les quantités de chaleur nécessaires pour augmenter la température d'un corps, pour changer son état, ou bien encore les quantités de chaleur cédées par un corps qui refroidit (ou qui passe de l'état gazeux à l'état liquide ou encore de l'état liquide à l'état solide).

3.1 Expériences d'introduction

3.1.1 Relation entre la chaleur et la différence de température

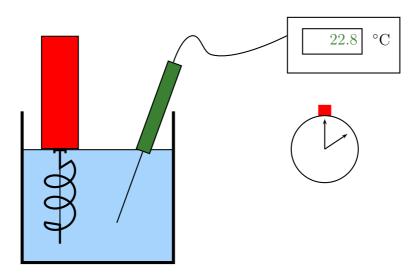
Chauffons une masse de 1 kg d'eau à l'aide d'un thermoplongeur. Le thermoplongeur convertit l'énergie électrique qu'il reçoit entièrement en énergie thermique qui sera transmise à l'eau. Sa puissance électrique \mathcal{P} est donc égale au rapport de l'énergie électrique $E_{\acute{e}l.}$ reçue divisée par l'intervalle du temps Δt pendant lequel il fonctionne, mais elle est aussi égale au rapport entre la quantité de chaleur Q reçue par l'eau divisée par cet intervalle de temps :

$$\mathcal{P}_{\acute{e}l.} = \frac{E_{\acute{e}l.}}{\Delta t} = \frac{Q}{\Delta t}$$

Si on connaît la puissance \mathcal{P} du thermoplongeur, on peut donc facilement calculer la quantité de chaleur reçue par l'eau après un intervalle de temps donné :

$$Q = \mathcal{P} \cdot \Delta t$$

Chauffons une masse m=____ d'eau à l'aide d'un thermoplongeur de puissance P=____ et mesurons la variation de la température ΔT en fonction du temps ($\Delta T = \theta - \theta_0$, où θ_0 est la température à l'instant initial.)



Comparons les valeurs de ΔT aux valeurs de Q. On constate :

La variation de la température est proportionnelle à la chaleur reçue par l'eau :

$$Q \sim \Delta T$$

$\Delta t(s)$	Q(J)	$\theta(^{\circ}C)$	$\Delta T(K)$

3.1.2 Relation entre la chaleur et la masse

Répétons l'expérience précédente avec une masse d'eau deux fois plus grande. $m=___=$; $\mathcal{P}=__==$

$\Delta t(s)$	Q(J)	$\theta(^{\circ}C)$	$\Delta T(K)$

On constate : Pour une même augmentation de température ΔT , il faut attendre deux fois plus longtemps. La chaleur nécessaire pour chauffer une masse d'eau deux fois plus grande à la même température finale est le double de la chaleur précédente.

Conclusion:

La chaleur reçue par l'eau est proportionnelle à sa masse : $Q \sim m$

3.2 La capacité thermique massique

Les expériences précédentes viennent de montrer que :

$$\begin{array}{ccc} Q & \sim & m \\ Q & \sim & \Delta T \end{array}$$

On peut conclure que :

$$Q \sim m \cdot \Delta T$$

$$\Leftrightarrow \frac{Q}{m \cdot \Delta T} = c \ (constante)(*)$$

La constante c est appelée capacité thermique/calorifique massique. Elle dépend de la matière qui reçoit/cède la chaleur et est exprimée en $\frac{J}{\lg \cdot \mathsf{K}}$ (Joule par Kilogramme Kelvin).

La capacité thermique massique c représente la quantité de chaleur échangée par 1 kg de substance lors d'une variation de température de 1 K (ou de 1°C).

Finalement, la chaleur qu'il faut apporter à un corps de masse m et de capacité thermique c se calcule, en transformant l'équation (*), par la formule :

$$Q = m \cdot c \ \Delta T$$

matière	$c(\frac{J}{\mathrm{kg}\cdot\mathrm{K}})$
mercure	139
cuivre	389
fer	456
béton	800 à 1000
aluminium	900
air	1000
sodium	1256
huile d'olive	2000
pétrole	2093
eau	4186
glace	2060
hydrogène	14300

Table II.1 – Capacités calorifiques massiques de quelques substances courantes

On remarque que l'eau a une capacité thermique massique particulièrement élevée. C'est la raison pour laquelle elle est couramment utilisée pour transporter la chaleur dans les installations de chauffage ou encore pour évacuer les grandes quantités de chaleur d'un moteur à explosion vers le radiateur.

Remarque : calorie et Calorie - des anciennes unités d'énergie

Pour élever la température de 1 g d'eau de 1 °C, il faut qu'on lui apporte une énergie (chaleur) $Q = m \cdot c \cdot \Delta T = 0,001 \text{ kg} \cdot 4186 \text{ J/kgK} \cdot 1 \text{ K} = 4,186 \text{ J}$. Cette quantité d'énergie représente une ancienne unité de l'énergie, la calorie (avec un c en minuscule).

Une calorie est l'énergie qu'il faut fournir à 1 g d'eau afin d'élever sa température de 1 °C : $1\,{\rm cal} = 4,186\,{\rm J}$

La Calorie (avec un C majuscule), ou grande calorie correspond à 1000 calories, soit 4186 joules.

$$1 \text{ Cal} = 1000 \text{ cal} = 4186 \text{ J} = 4,186 \text{ kJ}$$

3.3 Signe de la chaleur

Par convention:

- Si un corps reçoit de la chaleur, la chaleur échangée par lui est une chaleur positive : Q>0.
- Si un corps $c\`{e}de$ de la chaleur, la chaleur échangée par lui est une chaleur $n\'{e}gative$: Q<0.

Exemple:

Pour élever la température de 1 g d'eau de 1 K, la chaleur reçue par l'eau vaut Q=+4,186 J. Si 1 g d'eau refroidit de 1 K, la chaleur cédée par l'eau vaut Q=-4,186 J.

3.4 Chaleur et changements d'état

3.4.1 Fusion et chaleur latente de fusion

Comme la glace, toute substance pure fond (c'est-à-dire passe de l'état solide à l'état liquide) à une température qui lui est propre : sa température de fusion, notée θ_F . Le tableau suivant donne les températures de fusion de quelques substances courantes :

Nous avons vu qu'un apport de chaleur peut augmenter la température d'un corps. Cependant, si le corps se trouve à sa température de fusion, un apport de chaleur ne va plus augmenter sa température, mais toute la chaleur reçue sera utilisée pour changer le corps de l'état solide à l'état liquide.

Explication:

Les particules constituant le solide étant animés de mouvements vibratoires, un apport d'énergie thermique augmente l'amplitude de ces oscillations et donc la température du solide augmente. A partir de la température de fusion, les particules peuvent glisser les unes sur les autres car les liaisons qui les tenaient à leur place sont détruites. L'ordre caractéristique de la structure solide disparaît. L'énergie fournie sert à briser cette cohésion.

substance	$\theta_F(^{\circ}\mathrm{C})$
acier	1515
aluminium	660
éthanol	-117
fer	1535
glace	0
huile	~-10
mercure	-39
tungstène	3410
hélium	-272
air	-220
plomb	327
or	1064
diamant	3540

Table II.2 – Températures de fusion de quelques substances

La chaleur Q nécessaire à la fusion d'un corps solide de masse m se calcule par la formule :

$$Q = m \cdot L_F > 0$$

 L_F est la chaleur latente de fusion. Elle est caractéristique de la substance. Son unité est le $\frac{J}{kg}$. Sa valeur représente l'énergie qu'il faut fournir à 1 kg de la substance pour la faire fondre entièrement.

substance	$L_F(\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg}})$
aluminium	396.000
fer	267.000
glace	330.000
mercure	11.000
plomb	25.000

Table II.3 – Chaleurs latentes de fusion

3.4.2 Solidification

Tout corps pur se solidifie à une température qui lui est propre. Cette température de solidification est la même que la température de fusion θ_F . Durant ce changement d'état, le liquide cède de l'énergie thermique à son environnement.

La chaleur Q cédée par un corps liquide de masse m lors de sa solidification se calcule par la formule :

$$Q = -m \cdot L_F < 0$$

avec L_F la chaleur latente de fusion du corps.

3.4.3 Vaporisation et chaleur latente de vaporisation

Comme l'eau, toute substance pure entre en vaporisation (c'est-à-dire passe de l'état liquide à l'état gazeux) à une température qui lui est propre : sa température de vaporisation, notée θ_V . Le tableau suivant donne les températures de vaporisation de quelques substances courantes :

substance	$\theta_V(^{\circ}\mathrm{C})$
aluminium	2467
mazout	210 à 380
mercure	357
eau	100
éthanol	78,5
butane	1
propane	-45
oxygène	-183
azote	-196
hélium	-267

Table II.4 – Températures de vaporisation de quelques substances

A la température de vaporisation, toute la chaleur fournie à un liquide sert au changement de l'état liquide à l'état gazeux. La température reste constante durant la vaporisation.

La chaleur Q nécessaire à la vaporisation d'un liquide de masse m se calcule par la formule :

$$Q = m \cdot L_V > 0$$

 L_V est la chaleur latente de vaporisation. Tout comme pour la chaleur latente de fusion, elle est caractéristique de la substance et son unité est le $\frac{J}{kg}$. Elle représente l0énergie qu'il faut fournir à 1 kg de liquide pour le vaporiser entièrement.

substance	$L_V(\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg}})$
azote	200.000
eau	2.300.000
éthanol	850.000
fer	6.310.000
dioxyde de carbone	590.000
hélium	25.000
dihydrogène	452.000
mercure	300.000
dioxygène	213.000

Table II.5 – Chaleurs latentes de vaporisation

3.4.4 Condensation

Tout corps pur passe de l'état gazeux à l'état liquide à sa température de liquéfaction, qui est la même que la température de vaporisation θ_V . Durant ce changement d'état, le gaz cède de l'énergie thermique à son environnement.

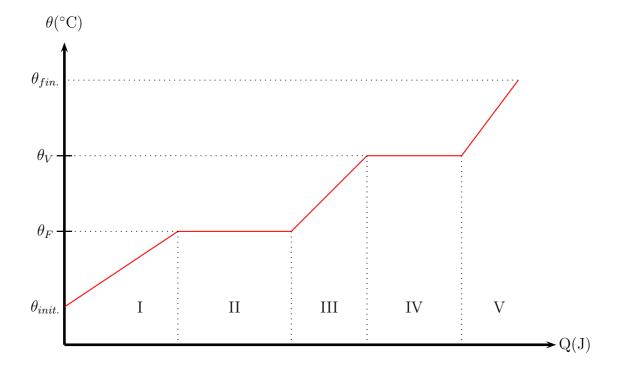
La chaleur Q cédée par un gaz de masse m lors de sa condensation se calcule par la formule :

$$Q = -m \cdot L_V < 0$$

avec L_V la chaleur latente de vaporisation du corps.

3.5 Apport de chaleur : les différentes étapes en résumé

Considérons un corps solide de masse m qui se trouve initialement à la température $\theta_{init.}$. Apportons continuellement de la chaleur à ce corps.



Le graphique (non à l'échelle) montre la variation de la température du corps en fonction de la chaleur qu'il reçoit.

- phase I : la chaleur reçue est utilisée pour augmenter la température du solide jusqu'à la température de fusion :
 - $Q_I = m \cdot c_{solide} \cdot (\theta_F \theta_{init.})$
- phase II : la chaleur reçue est utilisée pour fondre le solide :
 - $Q_{II} = m \cdot L_F$
- phase III : la chaleur reçue est utilisée pour augmenter la température du liquide de la température de fusion à la température de vaporisation :
 - $Q_{III} = m \cdot c_{liquide} \cdot (\theta_V \theta_F)$
- phase IV : la chaleur reçue est utilisée pour vaporiser le liquide :
 - $Q_{IV} = m \cdot L_V$
- phase V : la chaleur reçue est utilisée pour augmenter la température du gaz :
 - $Q_V = m \cdot c_{gaz} \cdot (\theta_{fin.} \theta_V)$

3.6 Calorimètres

Un calorimètre est un récipient formé de parois quasi-adiabatiques, destiné à mesurer les échanges de chaleur. Cet échange peut se produire entre plusieurs corps et aussi mettre en jeu des changements d'états. Le calorimètre constitue un système thermodynamique isolé, ce qui implique qu'il n'y a pas d'échange de matière et d'énergie (travail ou chaleur) avec l'extérieur.

Le calorimètre participe aux échanges de chaleur avec les corps qu'il contient. Il est caractérisé par sa capacité calorifique μ (exprimée en J/K) : c'est la chaleur échangée par le calorimètre si sa température varie de 1K (de 1°C).

Si la température du calorimètre varie de ΔT , la chaleur qu'il reçoit/qu'il fournit vaut :

$$Q = \mu \cdot \Delta T$$

3.7 Calorimétrie et mélanges

Exemple : Détermination de la capacité thermique massique d'un corps inconnu

Dans un calorimètre de capacité thermique μ , on introduit une masse m_1 d'un liquide de capacité calorifique massique c_1 , ayant une température initiale θ_1 (après quelque temps, la température initiale du calorimètre est donc aussi égale à θ_1). On ajoute un corps de masse m_2 , ayant une température initiale $\theta_2 > \theta_1$. Sa capacité calorifique massique c_2 est inconnue.

Après peu de temps, la température d'équilibre du mélange (calorimètre + liquide + corps inconnu) mesurée vaut θ_E .

— chaleur *reçue* par le calorimètre :

$$Q_0 = \mu \cdot \Delta T_0 = \mu \cdot (\theta_E - \theta_1)$$

— chaleur *reçue* par le liquide :

$$Q_1 = m_1 \cdot c_1 \cdot \Delta T_1 = m_1 \cdot c_1 \cdot (\theta_E - \theta_1)$$

— chaleur *cédée* par le corps inconnu :

$$Q_2 = m_2 \cdot c_2 \cdot \Delta T_2 = m_2 \cdot c_2 \cdot (\theta_E - \theta_2)$$

Comme les parois du calorimètre sont adiabatiques, aucune chaleur n'est échangée avec l'extérieur et on a donc l'équation thermique suivante :

$$Q_0 + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\Leftrightarrow \quad \mu \cdot (\theta_E - \theta_1) + m_1 \cdot c_1 \cdot (\theta_E - \theta_1) + m_2 \cdot c_2 \cdot (\theta_E - \theta_2) = 0$$

$$\Leftrightarrow \quad m_2 \cdot c_2 \cdot (\theta_E - \theta_2) = -\mu \cdot (\theta_E - \theta_1) - m_1 \cdot c_1 \cdot (\theta_E - \theta_1)$$

$$\Leftrightarrow \quad c_2 = \frac{-\mu \cdot (\theta_E - \theta_1) - m_1 \cdot c_1 \cdot (\theta_E - \theta_1)}{m_2 \cdot (\theta_E - \theta_2)}$$