

## CALORIMÉTRIE

### Introduction :

La calorimétrie s'intéresse à la mesure de quantité de chaleurs échangées par un système avec le milieu extérieur.

### I. Dégradation de l'énergie mécanique

#### I.1. Etude d'un exemple

Lorsqu'un cycliste descend une pente en freinant de manière à maintenir sa vitesse constante, son énergie mécanique décroît et nous notons une élévation de température au niveau des freins et de la jante.

#### I.2. Interprétation

L'élévation de la température et la diminution de l'énergie mécanique correspond à transfert d'énergie sous forme de chaleur.

Cette apparition de chaleur correspond à la perte de l'énergie mécanique du cycliste :

$$|\Delta E_m| = Q$$

Q est la quantité d'énergie échangée (ou quantité de chaleur)

### Remarque :

La variation de l'énergie mécanique est due à la présence des forces de frottement : c'est la non conservation de l'énergie mécanique.

### II. Chaleur et température

#### II.1. Chaleur

Lorsqu'un corps chaud est en contact avec un corps froid ; le corps chaud se refroidit et le corps froid se réchauffe.

Le refroidissement et le réchauffement sont deux phénomènes inverses dus à un échange d'énergie thermique entre les deux corps sous forme de chaleur.

##### II.1.1. Définition

La chaleur est de l'énergie thermique susceptible d'être échangée entre deux corps de températures différentes.

### Remarque :

Cela n'est pas le cas lors d'un changement d'état physique car au cours d'un changement d'état physique un corps peut recevoir ou céder de la chaleur sans que sa température augmente.

##### II.1.2. Modes de transfert de la chaleur

La chaleur part toujours du corps le plus chaud vers le corps le plus froid. Elle se transmet suivant trois modes :

##### a. Transfert thermique par conduction

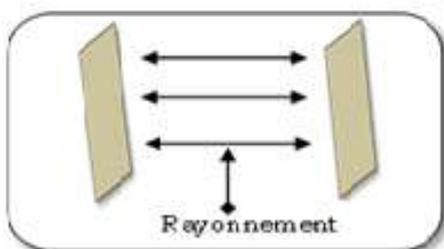
La conduction est un transfert de chaleur d'un point à un autre du système (corps solides ou liquides) sans transport de matière.

##### b. Transfert thermique par convection

La convection est un transfert de chaleur avec transfert de matière qui se produit lorsqu'une zone change de température et qu'elle se déplace alors verticalement.

##### c. Transfert thermique par rayonnement

Le rayonnement est un transfert d'énergie sous forme d'ondes ou de particules.



Cet échange d'énergie se produit entre deux parois séparées par un milieu transparent : c'est un transfert à distance.

**Exemple :** le soleil chauffe notre terre par rayonnement.

## II.2. Température

### II.2.1. Définition

La température est une mesure à l'état macroscopique du degré d'agitation thermique des molécules (ou particules) à l'état microscopique.

### II.2.2. Unité : Echelle Kelvin – échelle Celsius

Dans le système international d'unité (S.I) la température d'un corps s'exprime en Kelvin de symbole K. L'échelle Kelvin est lié à l'échelle Celsius par :  $T(K) = T(^{\circ}C) + 273$ .

#### Remarque :

$$\begin{cases} T_1 = t_1 + 273 \\ T_2 = t_2 + 273 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} T_2 - T_1 = t_2 - t_1 \\ \Delta T = \Delta t \end{cases} \quad \text{Mais } \frac{T_2}{T_1} \neq \frac{t_2}{t_1}$$

## III. Quantité de chaleur

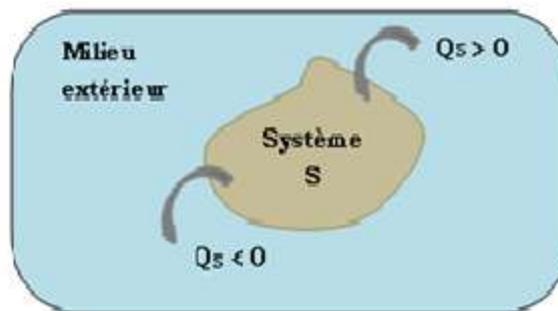
La quantité de chaleur échangée par un corps dépend de plusieurs facteurs :

- ☞ La masse  $m$  du corps
- ☞ La nature du corps
- ☞ La température du corps
- ☞ L'état physique du corps
- ☞ La variation de température du corps

### III.1. Définitions

#### III.1.1. Convention de signe

Intéressons à la quantité de chaleur  $Q_S$  échangée par un système S avec le milieu extérieur

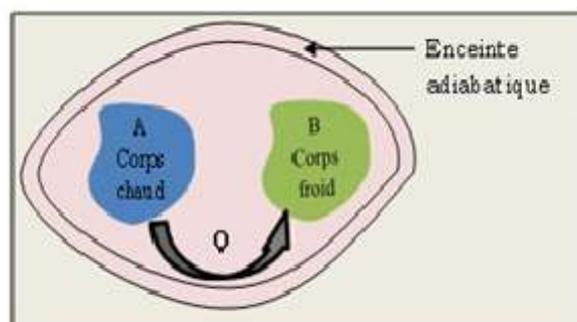


Par convention :

- ✓ Si le système S reçoit de la chaleur du milieu extérieur, nous attribuons à  $Q_S$  une mesure positive :  $Q_S > 0$
- ✓ Si le système S cède de la chaleur au milieu extérieur, nous attribuons à  $Q_S$  une mesure négative :  $Q_S < 0$

#### III.1.2. Equilibre thermique

Lorsqu'on met en présence de deux corps pris à des températures différentes, au bout d'un certain temps, leur température finit par devenir la même : il y a alors **équilibre thermique**.



Deux corps en équilibre thermique ont même température et n'échange pas de chaleur

$$Q_A + Q_B = 0 \Rightarrow |Q_A| = Q_B$$

#### III.1.3. Enceinte adiabatique

C'est un récipient qui n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur s'il est fermé.

**Exemple :** Une bouteille thermos peut être assimilée à une enceinte adiabatique.

### III.2. Cas d'une variation de température

### III.2.1. Expression

L'expérience montre que la quantité de chaleur  $Q$  échangée par un corps de masse  $m$  dont sa température varie de  $\theta_{\text{initial}}$  à  $\theta_{\text{final}}$  peut s'écrire :

$$Q = m \cdot c (\theta_f - \theta_i) = m \cdot c \cdot \Delta\theta$$

**Unités :**

- $Q$  est en joule(J),
- $m$  en kilogramme (Kg),
- $\Delta\theta$  en kelvin (K) ou en  $^{\circ}\text{C}$ ,
- $c$  est la capacité thermique massique (ou chaleur massique) de la substance et s'exprime en  $\text{J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ou  $\text{J.Kg}^{-1}.\text{C}^{-1}$

**Remarque :**

- $\theta_f - \theta_i > 0 \Rightarrow Q > 0$  : Le corps reçoit de la chaleur
- $\theta_f - \theta_i < 0 \Rightarrow Q < 0$  : Le corps perd de la chaleur.

### III.2.2. Chaleur massique ou capacité thermique massique

La chaleur massique  $c$  d'un corps est égale à la quantité de chaleur nécessaire qu'il faut fournir (ou prendre) à une unité de masse de ce corps pour élever (ou abaisser) sa température de 1K (ou  $1^{\circ}\text{C}$ ) sans modification de son état physique.

Elle s'exprime dans le S.I en  $\text{J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ou  $\text{J.kg}^{-1}.\text{C}^{-1}$ .

En effet,  $Q = m \cdot c \cdot \Delta\theta \Rightarrow c = \frac{Q}{m \cdot \Delta\theta}$

Si  $m = 1$ ,  $\Delta\theta = 1^{\circ}\text{C}$  alors  $c = Q$

Exemple de quelques valeurs de chaleur massique :

Corps	C ( $\text{J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	Corps	C ( $\text{J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
Eau	$4,1855 \cdot 10^3$	Aluminium	$0,92 \cdot 10^3$
Glace	$2,1 \cdot 10^3$	Fer	$0,75 \cdot 10^3$
Eau vapeur	$1,9 \cdot 10^3$	Air	$10^3$

**Remarque :**

Pour de nombreuses substances pures, on utilise souvent une autre unité : le **joule par mole et par kelvin** ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) appelée **chaleur molaire** :

$$c_m = M \cdot c$$

### III.2.3. Capacité calorifique – Valeur en eau d'un corps

**Capacité calorifique :**

Elle est la quantité de chaleur nécessaire reçue par un corps de masse  $m$  pour élever de  $1^{\circ}\text{C}$  sa température.

Elle est notée  $C = m \cdot c$  et s'exprime en  $\text{J.K}^{-1}$  ou  $\text{J.C}^{-1}$ .

**Remarque :** La capacité calorifique d'un système constitué de plusieurs corps est égale à la somme des capacités calorifiques des différents corps du système.

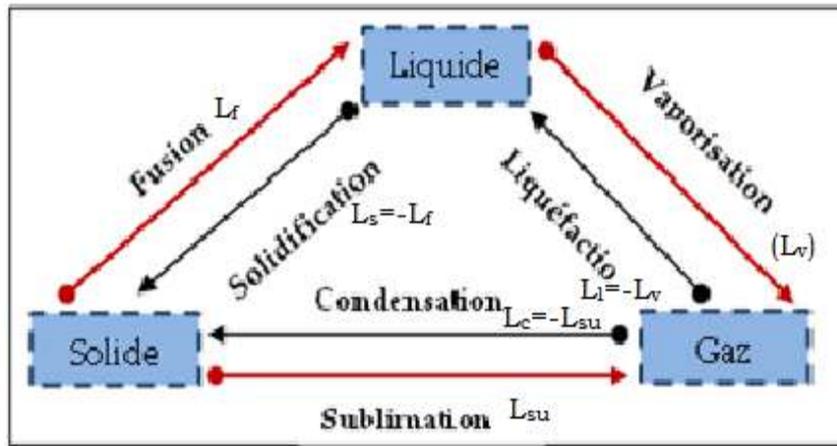
**Valeur en eau :**

La valeur en eau (ou équivalent en eau) d'un corps est la masse d'eau fictive échangeant la même quantité de chaleur avec l'extérieur quand il subit la même variation de température :

$$\mu \cdot c_e \cdot \Delta\theta = m \cdot c \cdot \Delta\theta \Rightarrow \mu = \frac{m \cdot c}{c_e}$$

## III.3. Cas d'un changement d'état

### III.3.1. Diagramme de changement d'état



### III.3.2. Chaleur latente de changement d'état

La chaleur latente de changement d'état d'un corps noté  $L$  est la quantité de chaleur échangée par une unité de masse ( $m=1\text{kg}$ ) de ce corps, au cours de son changement d'état physique à température constante. Elle s'exprime en  $\text{J.Kg}^{-1}$ .

$L$  est une grandeur algébrique. Elle est positive pour une fusion, une vaporisation et une sublimation ; et négative dans les autres cas :

$$L_{\text{fusion}} = -L_{\text{solidification}} ; L_{\text{sublimation}} = -L_{\text{condensation}} ; L_{\text{vaporisation}} = -L_{\text{liquéfaction}}$$

Exemples :

Corps	$L_f$ ( $\text{kJ.kg}^{-1}$ )	Corps	$L_v$ ( $\text{kJ.kg}^{-1}$ )
Glace	335	Eau	226
Aluminium	330	Dihydrogène	450
Plomb	246	Ethanol	906

### III.3.3. Expression

La quantité de chaleur échangée  $Q$ , par un corps pur de masse  $m$  pris à sa température de changement d'état est :

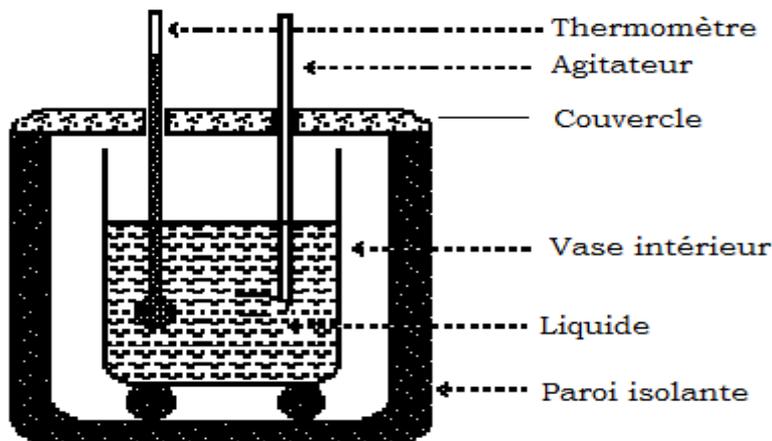
$$Q = m.L$$

## IV. Détermination expérimentale des grandeurs calorimétriques

### IV.1. Le calorimètre

Un calorimètre est une enceinte théoriquement adiabatique qui permet de mesurer, par des repérages de températures, les quantités de chaleur échangées entre les corps enfermés dans l'enceinte.

Il existe plusieurs types de calorimètre. On utilise souvent le calorimètre de type **Dewar** et de type **Berthelot**.



*Calorimètre de Berthelot*

### IV.2. Principe de la méthode des mélanges

Le calorimètre est un système thermiquement isolé qui n'échange aucune chaleur avec le milieu extérieur. Cependant, il n'y a des transferts de chaleur qu'entre les différentes parties du calorimètre : cela implique que la somme des chaleurs échangées  $Q_i$  au sein du calorimètre est nulle :

$$\sum_{i=1}^n Q_i = 0$$

A l'équilibre thermique, la quantité de chaleur perdue par le corps chaud est égale en valeur absolue à la quantité de chaleur reçue par le corps froid :

$$|Q_1| = |Q_2| \Rightarrow Q_1 + Q_2 = 0$$

## V. Chaleur de réaction

### IV.1. Définition

La chaleur de réaction est la quantité de chaleur échangée du système réactionnel avec l'extérieur lors d'une réaction chimique.

Elle est notée  $Q_r$  et est exprimée en kJ/mol

Si la réaction est **exothermique**, la chaleur de réaction  $Q_r$  est donc négative. Et inversement, si la réaction est **endothermique**, la chaleur de réaction  $Q_r$  est positive.

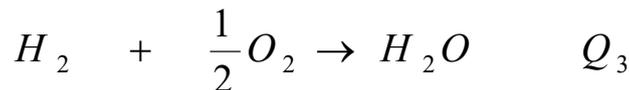
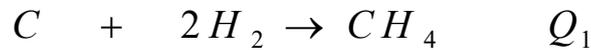
### IV.2. Détermination de la chaleur de réaction

#### V.2.1. Combustion du méthane

On considère la combustion du méthane



Les réactions suivantes sont exothermiques

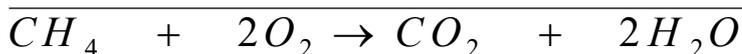
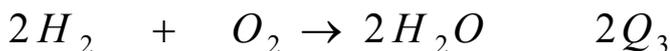
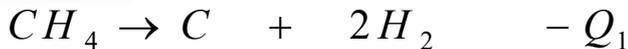


Calculer la quantité de chaleur dégagée au cours de la combustion de 1000L de méthane (volume mesuré dans les conditions normales).

On donne dans les conditions normales

$$|Q_1| = 75 \text{ kJ.mol}^{-1}, |Q_2| = 393 \text{ kJ.mol}^{-1}, |Q_3| = 242 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

#### Résolution :



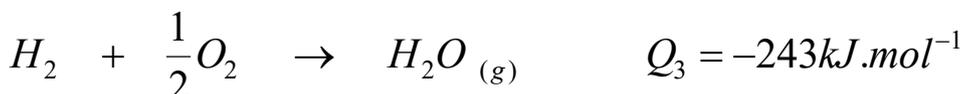
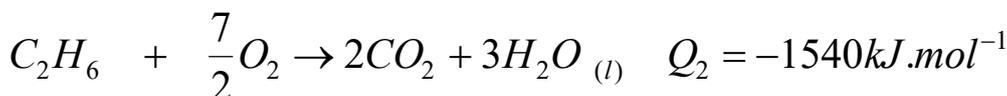
$$\text{On a alors : } Q = -Q_1 + Q_2 + 2Q_3 = 802 \text{ kJ/mol}$$

La quantité de chaleur  $Q'$  libérée par 1000L de méthane est :

$$Q' = n.Q = \frac{V.Q}{V_m} = \frac{1000 \times 802}{22,4} = 35803,6 \text{ kJ}$$

#### V.2.2. Hydrogénation de l'éthylène

On donne les chaleurs de réactions suivantes dans les conditions de températures et de pression déterminées



Sachant que dans ces conditions la condensation de la vapeur d'eau libère - 41 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Calculer la chaleur dégagée au cours de l'hydrogénation de l'éthylène en éthane

## EVALUATION

### Exercice 01 :

Un calorimètre contient une masse  $m_1 = 250\text{g}$  d'eau. La température initiale de l'ensemble est  $\theta_1 = 18^\circ\text{C}$ . On ajoute une masse  $m_2 = 300\text{g}$  d'eau à la température  $\theta_2 = 80^\circ\text{C}$ .

- 1) Quelle serait la température d'équilibre thermique  $\theta_e$  de l'ensemble si la capacité thermique du calorimètre et ses accessoires étaient négligeable ?
- 2) On mesure en fait une température d'équilibre thermique  $\theta' = 50^\circ\text{C}$ . Déterminer la capacité thermique du calorimètre et ses accessoires.

**Données :**  $C_e = 4185 \text{ J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ;  $\rho_e = 1000 \text{ Kg.m}^{-3}$ .

### Correction

#### 1) La température d'équilibre :

- ❖ Chaleur pour élever la température de la masse  $m_1$  d'eau de  $\theta_1$  à  $\theta_e$  :  $Q_1 = m_1 C_e (\theta_e - \theta_1)$
- ❖ Chaleur perdue par la masse  $m_2$  d'eau de  $\theta_2$  à  $\theta_e$  :  $Q_2 = m_2 C_e (\theta_e - \theta_2)$

On en déduit à l'équilibre thermique :  $\theta_e = \frac{m_1 \theta_1 + m_2 \theta_2}{m_1 + m_2} = 52^\circ\text{C}$

#### 2) La capacité thermique du calorimètre :

- ❖ Chaleur pour élever la température de la masse  $m_1$  d'eau et du calorimètre de  $\theta_1$  à  $\theta'$  :  
 $Q_1 = (m_1 C_e + \mu)(\theta' - \theta_1)$
- ❖ Chaleur perdue par la masse  $m_2$  d'eau de  $\theta_2$  à  $\theta'$  :  $Q_2 = m_2 C_e (\theta' - \theta_2)$

On en déduit à l'équilibre thermique :

$$\mu = \frac{-m_2 C_e (\theta' - \theta_2)}{(\theta' - \theta_1)} - m_1 C_e = 130,78 \text{ J.K}^{-1}$$

### Exercice 02 :

On introduit un morceau de glace de masse  $m_1$ , de capacité calorifique massique  $C_1$  à la température  $\theta_1$  en  $^\circ\text{C}$  ( $\theta_1 < 0$ ) dans un calorimètre contenant une masse  $m_2$  d'eau liquide de capacité  $C_2$  et à la température  $\theta_2$  ( $\theta_2 > 0$ ). La température d'équilibre  $\theta_e$  est positive.

1. Quelles sont les chaleurs mises en jeu dans le calorimètre ?
2. En déduire la chaleur latente de fusion de la glace.

### Correction

#### 1) Les chaleurs mises en jeu :

- ❖ Chaleur pour élever la température de la glace de  $\theta_1$  à  $0^\circ\text{C}$  :  $Q_1 = m_1 C_1 (0 - \theta_1)$
- ❖ Chaleur de fusion de la glace à  $0^\circ\text{C}$  :  $Q_2 = m_1 L_f$
- ❖ Chaleur pour élever la température de l'eau provenant de la fusion de la glace de  $0^\circ\text{C}$  à  $\theta_e$  :  
 $Q_3 = m_1 C_2 (\theta_e - 0)$
- ❖ Chaleur perdue par l'eau de  $\theta_2$  à  $\theta_e$  :  $Q_4 = m_2 C_2 (\theta_e - \theta_2)$

#### 2) La chaleur latente de fusion :

On a à l'équilibre thermique :  $\sum_{i=1}^4 Q_i = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 0$

On en déduit :  $m_1 C_1 (0 - \theta_1) + m_1 L_f + m_1 C_2 (\theta_e - 0) + m_2 C_2 (\theta_e - \theta_2) = 0$

$$L_f = \frac{(m_1 C_1 \theta_1 + m_2 C_2 \theta_2) - \theta_e C_2 (m_1 + m_2)}{m_1}$$