

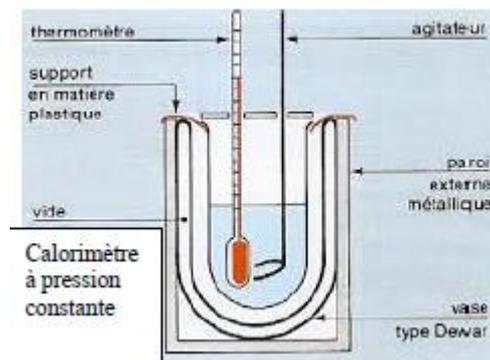
Chap II : Calorimétrie et travail des forces de pression

La calorimétrie est la partie de la thermodynamique qui a pour objet la mesure des quantités de chaleur. On utilise pour cela un calorimètre.

Ce sont 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)

I- Calorimètre

Un calorimètre est un système thermodynamique isolé qui n'échange aucune énergie avec le milieu extérieur (ni travail $W = 0$, ni chaleur $Q = 0$), cela implique que la somme des chaleurs échangées Q_i au sein du calorimètre est nulle.



1. Principe de base

Le calorimètre est un dispositif permettant d'obtenir un système thermodynamique isolé c'est-à-dire qui n'échange aucune énergie avec le milieu extérieur (ni travail, ni chaleur). Sa paroi est souvent indéformable donc $W = 0$ et l'évolution du système contenu dans le calorimètre est adiabatique donc $Q = 0$.

Cependant il y a des transferts thermiques entre les différentes parties du calorimètre : constituants étudiés, accessoires, paroi... Comme il n'y a aucun échange thermique avec l'extérieur, cela implique que la somme des chaleurs échangées Q_i au sein du calorimètre est nulle : $\sum Q_i = 0$

L'enceinte intérieure et les accessoires du calorimètre (agitateur et thermomètre) interviennent dans les échanges thermiques, puisque leur température varie de la valeur initiale à la valeur finale.

❖ Différence entre la température et la chaleur :

- **La température « T »** est une variable d'état intensive, une grandeur physique mesurée à l'aide d'un thermomètre. $T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15$

- **La chaleur « Q »** est la quantité d'énergie thermique contenue dans un corps. Elle est donnée en calories ou en joules (**1 cal = 4,18 J**).

La chaleur échangée (**absorbée ou cédée**) est due soit à **une variation de température** du corps (on parle ici de la **chaleur "sensible"**) soit, à **un changement d'état physique** du corps (on parle alors de la **chaleur "latente"**).

- **Un équilibre thermique** d'un ensemble de deux systèmes se produit lorsque ces deux systèmes sont à la même température. C'est-à-dire n'échangent plus de chaleur.

2. Valeur en eau d'un calorimètre

On définit la valeur en eau μ du calorimètre comme la masse d'eau qu'il faudrait ajouter en début d'expérience pour ne pas avoir à tenir compte du calorimètre dans l'équation calorimétrique. Si C_{cal} est la capacité thermique en $J.K^{-1}$ du calorimètre et $c_{e, mas}$ la capacité thermique massique de l'eau en $J.K^{-1}.kg^{-1}$, alors :

$$C_{cal} = \mu c_{e, mas} \text{ avec } \mu \text{ valeur en eau du calorimètre en g} \rightarrow \mu = \frac{C_{cal}}{c_{eau}}$$

(C_{cal} : capacité calorifique du calorimètre et c_{eau} : chaleur massique de l'eau)

$$c_{eau} = 4,18 \text{ J. g}^{-1}.K^{-1} = 1 \text{ cal. g}^{-1}.K^{-1}$$

En calorimétrie, la valeur en eau (ou équivalent en eau) d'un corps est la masse d'eau fictive μ qui a la même capacité thermique que le corps.

Soit :

- C_m : capacité thermique du corps exprimé en $J/^{\circ}K$
- C_{eau} : chaleur massique de l'eau ; soit $4185 \text{ J/kg}^{\circ}K$

Alors la valeur en eau est donnée par :

$$\mu C_{eau} = C_m \Rightarrow \mu = \frac{C_m}{C_{eau}}$$

Exemple

Un calorimètre adiabatique contient 1 l d'eau à $15^{\circ}C$. On verse dans ce calorimètre un autre litre d'eau à $60^{\circ}C$. La température finale est de $35^{\circ}C$. Calculer la valeur en eau du calorimètre.

Solution

$$(\mu c + m_1 c_1)(t_f - t_1) + m_2 c_2 (t_f - t_2) = 0$$

$$m_1 = m_2 = m$$

$$c_1 = c_2 = c = 4,185 \text{ J/g K (même liquide H}_2\text{O)}$$

$$(\mu c + mc)(t_f - t_1) + m c (t_f - t_2) = 0$$

$$\mu (t_f - t_1) = m (t_2 - t_f) - m (t_f - t_1)$$

$$\mu = m \cdot \frac{t_2 - t_f}{t_f - t_1} - m = \rho v \left(\frac{t_2 - t_f}{t_f - t_1} - 1 \right)$$

$$\text{AN : } \mu = 250 \text{ g}$$

3. Capacité calorifique (thermique) et capacité thermique massique (chaleur massique ou chaleur spécifique)

3.1. Capacité calorifique (thermique)

Tout corps y compris le calorimètre est caractérisé par sa capacité calorifique notée C qui représente la quantité de chaleur qu'il faut fournir (ou prendre) pour élever (ou baisser) sa température de 1K ; elle est exprimée en J/K ou en cal/K .

3.2. Capacité thermique massique (chaleur massique ou chaleur spécifique)

C'est la quantité de chaleur qu'il faut fournir (ou prendre) à l'unité de masse d'un corps pour que sa température s'élève (ou s'abaisse) de 1K ; elle est notée c et exprimée en J/Kg.K ou en $\text{cal. Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$

$$C = m \cdot c$$

Où C : capacité calorifique, m : masse du corps, c : chaleur massique.

N.B.

- Si la quantité de matière est exprimée en mole c serait appelée capacité thermique molaire ou chaleur molaire elle est exprimée en $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ou en $\text{cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.
- La capacité calorifique C deviendrait égale à :

$$C = n \cdot c'$$

Où n est le nombre de mole et c' est la chaleur molaire

$$c = c' / M.$$

Où M est la masse molaire, c : est la chaleur massique et c' : est la chaleur molaire

4. Expression de la quantité de chaleur

4.1. Chauffage ou refroidissement

La quantité de chaleur lorsqu'il y a échange de chaleur (même état physique) suite à une augmentation de température (chauffage) ou à une diminution de température (refroidissement) s'écrit :

$$Q = C \Delta T = mc \Delta T = n c' \Delta T$$

- Si on utilise le calorimètre à pression constante, on notera au lieu de $c \rightarrow c_p$

$$Q_p = m c_p \Delta T = n c_p' \Delta T$$

c_p et c_p' sont respectivement la chaleur massique et la chaleur molaire à pression constante

- Si on utilise le calorimètre à volume constant, on notera au lieu de $c \rightarrow c_v$

$$Q_v = m c_v \Delta T = n c_v' \Delta T$$

c_v et c_v' sont respectivement la chaleur massique et la chaleur molaire à volume constant.

4.2. Changement d'état physique

La quantité de chaleur lorsqu'il y a changement d'état physique (à température constante) s'écrit :

$$Q = m L_{\text{changement d'état}}$$

Où m : la masse du corps en Kg

L : la chaleur latente de changement d'état en $J.kg^{-1}$ ou $cal. kg^{-1}$, elle représente la chaleur échangée lors du changement d'état physique du corps rapportée à la quantité de matière mise en jeu lors de cette transformation physique qui se fait à température constante, on peut citer L_v la chaleur latente de vaporisation

L_f la chaleur latente de fusion..... (les différentes transformations physiques sont citées dans le chapitre I)

Exemple: détermination de la température d'équilibre d'un mélange de constituants introduits à différentes températures

Considérons un système calorimétrique constitué de i corps définis par leur masse m_i , leur capacité calorifique C_i et leur température initiale avant mélange t_i . La chaleur mise en jeu par chaque corps pour atteindre l'équilibre de température t_e , s'il n'y a pas de changement d'état ni de réaction chimique, est donnée par la relation :

- Appliquons la relation de calorimétrie $\sum Q_i = 0$.

On obtient: $\sum m_i c_i (t_e - t_i) = 0$ et donc : $t_e = \frac{\sum m_i c_i t_i}{\sum m_i c_i}$

Remarque : dans cet exemple on n'a pas tenu compte de la capacité calorifique du calorimètre

Détermination d'une chaleur de changement d'état : mélange eau, glace à pression constante

Dans le cas où se produit un changement d'état, on peut déterminer par calorimétrie la chaleur latente (plus précisément appelé enthalpie de fusion, pour éviter les confusions, dans le cas où la chaleur est communément associé à la température d'un objet) de changement d'état L .

On introduit un morceau de glace de masse m_1 , de capacité calorifique C_1 à la température $t_1 < 0$ (en °C) dans un calorimètre contenant une masse m_2 d'eau liquide de capacité C_2 et à la température $t_2 > 0$. La température finale d'équilibre est $t_e > 0$.

Quelles sont les chaleurs (transferts thermique) mises en jeu dans le calorimètre ?

- Chaleur pour élever la température de la glace de t_1 à 0 °C : $Q_1 = m_1 C_1 (0 - t_1)$.
- Chaleur de fusion de la glace à 0 °C : $Q_2 = m_1 L_f$.
 - Chaleur pour élever la température de l'eau provenant de la fusion de la glace de 0 à t_e °C : $Q_3 = m_1 C_2 (t_e - 0)$.
 - Chaleur perdue par l'eau à t_2 °C : $Q_4 = m_2 C_2 (t_e - t_2)$.

Appliquons alors la relation de calorimétrie: $\sum Q_i = 0$.

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 0.$$

On en déduit l'équation:

$$m_1 C_1 (0 - t_1) + m_1 L_f + m_1 C_2 (t_e - 0) + m_2 C_2 (t_e - t_2) = 0$$

La mesure de t_e , permet de déterminer la **chaleur Latente de fusion de la glace L_f** .

Approximations : On a négligé ici la capacité calorifique du calorimètre et on a considéré que les capacités calorifiques de l'eau et de la glace étaient constantes alors qu'en réalité elles dépendent de T. Précisons en outre que les capacités calorifiques sont déterminées ici à pression constante: C_p .

Détermination d'une chaleur de combustion à volume constant

La détermination des chaleurs de combustion est très importante dans l'industrie des combustibles car elle permet la mesure de leur pouvoir calorifique. On procède dans une bombe calorimétrique. On introduit m_1 g de combustible dans la bombe remplie avec suffisamment d'oxygène sous pression pour que la combustion soit complète. La bombe est immergée dans un calorimètre contenant une grande quantité d'eau m_2 g de capacité calorifique $C(\text{eau})$; la capacité calorifique de l'ensemble calorimétrique (bombe + calorimètre) est $C(\text{cal})$. Soit t_i la température initiale. On déclenche la réaction par un système de mise à feu. La température du calorimètre augmente et se stabilise à t_e .

Appelons $Q(\text{comb})$ la chaleur dégagée par la réaction. Cette chaleur est absorbée par l'ensemble calorimétrique et les produits de la réaction présents dans la bombe. On néglige l'influence de ces produits devant la masse élevée du calorimètre et de l'eau qu'il contient.

La relation de calorimétrie permet d'écrire: $\sum Q_i = 0$.

Les capacités calorifiques sont déterminées ici à volume constant: C_v .

La résolution de cette équation permet de déterminer $Q(\text{comb})$ pour m_1 g de produit. Cette chaleur est mise en jeu à volume constant Q_v et correspond à une variation de l'énergie interne du système réactionnel. Elle permet ensuite de calculer la chaleur à pression constante Q_p correspondant à une variation d'enthalpie, grâce à la relation approchée:

- $Q_p \approx Q_v + \Delta n(\text{gaz})RT$
 - $\Delta n(\text{gaz})$ est la variation du nombre de moles de gaz au cours de la réaction de combustion.
 - R est la constante du gaz parfait.
 - T est la température exprimée en kelvins.

En général un combustible est utilisé à la pression atmosphérique constante. Il est donc utile de connaître la chaleur de combustion Q_p qu'il est possible de déterminer grâce à la bombe calorimétrique.