

Licence Science de la Mer et de l'Environnement

Physique Générale

Chapitre 10 : Calorimétrie

1 – Notion de quantité de chaleur

Si on place des corps ayant des températures différentes dans une enceinte isolée où ne se produit pas de réaction chimique ou électrique, les corps chauds vont transmettre de la chaleur aux corps froids.

Certaines transformations thermiques se produisent sans variation de température. Par exemple, un morceau de fer chaud trempé dans un mélange eau-glace à 0°C provoque la fusion d'une partie de la glace, mais la température reste constante.

2 – Quantité de chaleur : grandeur mesurable

Si on fournit de la chaleur à une masse M d'eau à la température t_0 , sa température va monter à t_1 . En réalité, la même quantité de chaleur fournie à la même masse d'eau produit une élévation de température $t_1 - t_0$ qui dépend de t_0 . Pour résoudre cet inconvénient, on se place à la même température t_0 .

3 – La calorie, unité secondaire de quantité de chaleur

Par définition, la calorie est l'unité de quantité de chaleur qu'il faut fournir à un gramme d'eau pour élever sa température de $14,5^{\circ}\text{C}$ à $15,5^{\circ}\text{C}$

Pour un gramme d'eau il faut une calorie

Pour un kilogramme d'eau, il faut 1000 calories ou 1kcal

Pour une masse d'eau M , et une élévation de température $(t_1 - t_0)$, il faut fournir : $Q = M(t_1 - t_0)$.

Remarque :

En diététique, on parle de calories, en réalité il s'agit de kilocalories.

4 – La chaleur : forme d'énergie

Quelques exemples montrant que la chaleur est de l'énergie :

- Au moment du freinage, les freins à disque d'une voiture transforment l'énergie cinétique en énergie thermique, car les disques chauffent.
- Quand du courant électrique passe dans une résistance électrique, sa température s'élève. L'énergie électrique est transformée en énergie thermique.

On utilise donc non pas la calorie comme unité de chaleur, mais le Joule. Il y a équivalence entre les deux unités :

$$1 \text{ calorie} = 4,185 \text{ Joules}$$

5 – Echanges de chaleur

Il existe trois mécanismes de transfert de chaleur :

- Le rayonnement
- La conduction
- La convection

5.1 Le Rayonnement

Le soleil envoie sur la terre un flux de puissance de $1368W/m^2$ sous la forme de rayonnement électromagnétique. Tous les corps chauds, comme le soleil émettent des radiations électromagnétiques de différentes longueurs d'onde. Celles-ci se propagent dans le vide sans altération. Elles sont absorbées par la matière, et provoquent son échauffement.

Un corps noir obéit aux lois de Wien et Stephan :

La puissance totale rayonnée par l'ensemble des radiations émises par un corps noir à la température T est proportionnel à T^4 .

5.2 La conduction

Une barre métallique chauffée à une extrémité s'échauffe progressivement jusqu'à l'autre extrémité. Ce qui indique que le barreau métallique conduit la chaleur. D'une manière générale, tous les métaux conduisent bien la chaleur. Le bois, le verre, le liège, les matières plastiques, les gaz conduisent très mal la chaleur.

On classe les différents matériaux en fonction d'un coefficient caractéristique λ .

La quantité de chaleur $\frac{\Delta Q}{\Delta t}$ transmise par unité de temps est proportionnelle à la surface S , et au gradient de température $\frac{\Delta T}{l}$, où ΔT est la différence de température, et l est la longueur du barreau :

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \lambda S \frac{\Delta T}{l}$$

λ est le coefficient de conductibilité thermique de la substance. La conduction thermique ne peut pas se faire dans le vide, il faut nécessairement un support matériel.

5.3 La convection

La masse volumique d'un fluide varie avec la température. Il en résulte des mouvements de matière, ce qui fait que l'air chaud monte. Il y a transport de chaleur par transport de matière.

Exemples :

- Dans un système de chauffage central, l'eau chaude monte et circule par convection.
- Une cheminée tire, parce que l'air chaud monte dans la cheminée, et de l'air froid le remplace. Il faut toujours une entrée d'air dans une maison équipée d'une cheminée. Sinon, il n'y a plus de tirage, et la pièce s'enfume !

On peut supprimer la convection en la bloquant avec des écrans, du liège granulé, des fibres de verre....

Contrairement aux deux cas précédents de transfert de chaleur, dans le cas de la convection, il n'y a pas d'équation simple pour le calculer.

6 – Quelques types de quantité de chaleur

On distingue trois types de réactions :

- Les réactions exothermiques produisent de la chaleur
- Les réactions endothermiques absorbent de la chaleur
- Les réactions adiabatiques n'échangent pas de chaleur

6.1 La chaleur massique

Soit Q la quantité de chaleur pour passer de la température t_1 à t_2 pour une masse m de matière. La quantité de chaleur Q dépend des conditions de l'échauffement :

- Q_p est la chaleur à pression constante
- Q_v est la chaleur à volume constante

Pour les solides et les liquides, comme il n'y a que très peu de variation du volume avec la pression : $Q_p \approx Q_v$

La chaleur massique moyenne pour une masse m passant de t_1 à t_2 est donnée par :

$$c_m = \frac{1}{m} \frac{Q}{t_2 - t_1}$$

A la limite quand les deux températures sont proches :

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dt}$$

La capacité calorifique d'un corps est mc

Si celle-ci est relativement constante dans l'intervalle de température considéré :

$$Q = mc(t_2 - t_1)$$

c , c_m s'expriment en différentes unités : cal/g/K ou kcal/kg/K ou encore J/kg/K

On appelle valeur en eau, l'équivalent d'eau qui absorberait la même quantité de chaleur pour s'élever à la même température.

La capacité calorifique de l'eau étant $c = 1 \text{ cal/g/K}$ par définition de la calorie, on aura : $\mu = mc$.

6.2 Les chaleurs latentes

Les transformations thermiques isothermes telles que le changement de phase d'un corps pur : fusion, vaporisation, dégagent ou absorbent de la chaleur. Ces transformations peuvent se faire pression constante ou volume constant. Ce sont les chaleurs latente de changement de phase.

Exemple :

Chaleur latente de fusion de la glace à 0°C est : $79,6 \text{ kcal/kg}$ soit 330 kJ/kg

Chaleur latente de vaporisation de l'eau à 100°C : 539 kcal/kg soit 2256 kJ/kg

6.3 Les chaleurs de réaction

Les réactions chimiques donnent lieu à des effets thermiques, ce sont les chaleurs de réaction :

Q_v chaleur de réaction à volume constant

Q_p chaleur de réaction à pression constante

7 – Principes fondamentaux de la calorimétrie

Le but de la calorimétrie est de mesurer les quantités de chaleur. Deux principes fondamentaux :

7.1 Principe de l'égalité des échanges de chaleur

Si dans une enceinte thermiquement isolée, on place deux groupes de corps, A et B ayant des températures différentes, ceux-ci évoluent vers un équilibre thermique. La quantité de chaleur reçue par un groupe est égale à celle cédée par l'autre.

Pour que ceci soit vrai, il ne doit pas y avoir de changement de phase ou de transformation d'espèces comme dans une réaction chimique.

7.2 Principe des transformations inverses

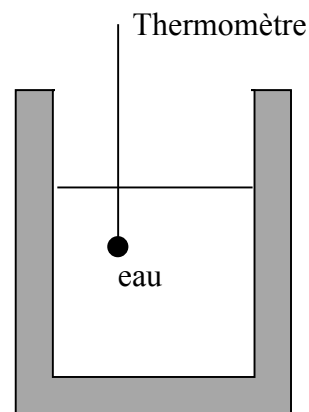
La quantité de chaleur qu'il faut fournir pour qu'un système passe de l'état 1 à l'état 2 est égale à celle qu'il restitue quand il passe de l'état 2 à l'état 1.

8 – Calorimètre à échauffement

On plonge un corps chaud dans un récipient isolé thermiquement contenant une quantité connue d'eau. Connaissant l'élévation de température, et la quantité d'eau on en déduit la quantité de chaleur dégagée.

Ce type de calorimètre ne peut fonctionner qu'entre 0°C et 100°C .

Si à la place de l'eau on utilise un autre liquide, par exemple de l'huile, la gamme de température d'utilisation est élargie.



9 – Chaleurs massiques

9.1 Solides

Une loi empirique de Dulong et Petit (1819) exprime qu'aux températures ordinaires, le produit $Ac \approx 6,4 \text{ calories}$, où A est la masse atomique et c la capacité calorifique

	c	Ac
Al	0,214	5,78
Ag	0,056	6,05
B	0,30	3,31
Cu	0,092	5,85
C(diamant)	0,120	1,44
Fe	0,110	6,14
Mg	0,246	6,00
Ni	0,105	6,16
Pt	0,032	6,20
Pb	0,030	6,7
Si	0,179	5,0
Zn	0,093	6,08

On remarque que la loi est relativement vraie pour les éléments lourds. On observe que pour les éléments légers tels que le carbone et le bore l'accord n'est pas bon.

Cette loi est intéressante, dans la mesure où elle montre que la chaleur massique de deux corps de masse identique est la même indépendamment de sa nature. Un kilo d'aluminium a approximativement la même chaleur massique qu'un kilo de plomb.

9.2 Liquides

Par définition de la calorie, l'eau a une chaleur massique élevée de 1cal/g/K entre $14,5^\circ\text{C}$ et $15,5^\circ\text{C}$. Les liquides organiques ont une chaleur massique plus faible : environ $0,5\text{cal/g/K}$.

La chaleur massique de l'eau varie légèrement avec la température :

