

CALORIMETRIE

1. ENERGIE THERMIQUE-TEMPERATURE-CHALEUR-CALORIMETRIE

L'**énergie thermique** E_θ est due à l'agitation incessante, au niveau microscopique, des particules (*atomes, ions ou molécules*) qui composent le système (*solide, liquide ou gaz*).

Elle correspond à la somme (Σe_{ci}) des énergies cinétiques liées à l'agitation (*translation, rotation, vibration*) des particules du système.

Elle va en croissant quand la matière passe de l'état solide, puis à l'état liquide, puis à l'état gazeux car *l'agitation des particules est croissante elle aussi*.

La **température** θ caractérise par un nombre l'état d'un système (*chaud ou froid*)... donc le degré d'agitation des particules.

La **chaleur** Q correspond à un transfert d'énergie thermique.

Par exemple dans le cas d'un contact entre deux systèmes de températures différentes... donc par des chocs des particules les plus agitées (zone chaude) sur les particules les moins agitées (zone froide).

La **calorimétrie** c'est la mesure de la quantité de chaleur Q échangée par un système.

$Q > 0$ quand un système **reçoit**

$Q < 0$ quand un système **donne**

2. CALORIMETRIE (relations)

2_A Chaleur échangée sans changement d'état du système

$$Q = m.c.\Delta$$

$\Delta\theta$ (ou ΔT) : $\theta_{\text{finale}} - \theta_{\text{initiale}}$ (> 0 ou < 0)

c : capacité thermique massique du corps ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) (ou chaleur massique)

m : masse du corps (kg)

Q : quantité de chaleur échangée avec d'autres corps (**joules, J**)

c : quantité de chaleur échangée par l'unité de masse du corps pour modifier sa température de 1 K (1°C)

$$Q = \mathcal{C}.\Delta\theta$$

\mathcal{C} : capacité thermique (J.K^{-1})

$$\mathcal{C} = m.c$$

\mathcal{C} : quantité de chaleur échangée par le corps de masse m (ou par un récipient)

(calorimètre par exemple...pour modifier sa température de 1 K)

$$Q = n.C.\Delta\theta$$

C : capacité thermique molaire du corps ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

$$C = M.c$$

M (kg.mol^{-1}) est la masse molaire du corps

C : quantité de chaleur échangée par 1 mol du corps pour modifier sa température de 1 K

n : quantité de matière (mol)

(Remarque : c ; C et \mathcal{C} sont positives, on les suppose constantes même si elles dépendent de θ)

2_B Chaleur échangée avec changement d'état du système

$$Q = m.L$$

$L > 0$ ou < 0 .

L : **chaleur latente massique** de changement d'état du corps à température constante (J.kg^{-1})

L : quantité de chaleur échangée par l'unité de masse du corps pour passer d'un état à un autre.

(Remarque : $L_{\text{molaire}} = M.L$; L_{molaire} : chaleur latente molaire (J.mol^{-1}) ; $Q = n.L_{\text{molaire}}$)

2_C Tableaux de valeurs

2_{C1} capacités thermiques massiques c

a- capacité thermique massique c des liquides et des solides

substance	c ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	substance	c ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	substance	c ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
ammoniac	4700	benzène	1710	pierre, plâtre	800
bois	2500	fréon	1380	verre	800
alcool	2420	PVC	1000 à 1500	diamant	500
pétrole	2100	PS	1200	fer	460
PEhD	1900	béton	1000	cuivre, zinc	390
PTFE	1900	aluminium	920	plomb	130

b- capacité thermique massique c des gaz

b₁ capacité thermique massique à pression constante-c_p

substance	c _p ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	γ	substance	c _p ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	γ
hélium	5200	1,66	dioxygène	920	1,39
dioxyde de carbone	1150	1,29	argon	520	1,66
diazote	1040	1,40	krypton	250	1,67
air	1000	1,40			

b₂ coefficient adiabatique- γ

Pour les gaz l'importance de la dilatation consécutive à une variation de température, la capacité thermique massique à volume constant c_v (transformation isochore) diffère de la capacité thermique massique à pression constante c_p (transformation isobare).

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_p}{C_v}$$

γ est un coefficient sans dimension.

c- retour aux solides et aux liquides

Pour les solides et les liquides, c_p et c_v, ayant des valeurs très proches, les coefficients de dilatation étant faibles, il est possible de les confondre : c.

C_p et C_v ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) représentent respectivement les capacités thermiques molaires à pression constante et à volume constant.

C_p = M.c_p et C_v = M.c_v, M (kg.mol^{-1}) étant la masse molaire du gaz.

d- eau

Solide (glace) : c = 2100 $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Liquide : c = 4185 $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Gaz (vapeur d'eau) : c_p = 1880 $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à pression constante

c_v = 1350 $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à volume constant

M(H₂O) = 18.10⁻³ kg.mol^{-1}

$\gamma = 1,39$

2.2 chaleurs Latentes massiques L

températures de changement d'état et chaleur latente des solides, *liquides* et ...*gaz*...à 25°C

substance	<u>Fusion</u>		<u>Vaporisation</u>	
	θ_f (°C)	L_f (kJ.kg ⁻¹)	θ_v (°C)	L_v (kJ.kg ⁻¹)
<i>alcool</i>	-114,5	105	78	842
aluminium	660	330	2467	10800
<i>ammoniac</i>	-75	452	-33	1368
cuivre	1083	176	2567	4796
<i>diazote</i>			-196	200
<i>dioxygène</i>			-183	213
Eau	0	335	100	2258
fer	1535	277	2750	6095
mercure	-39	11,7	357	357
or	1063	67	2700	1758
plomb	327	23	1740	862

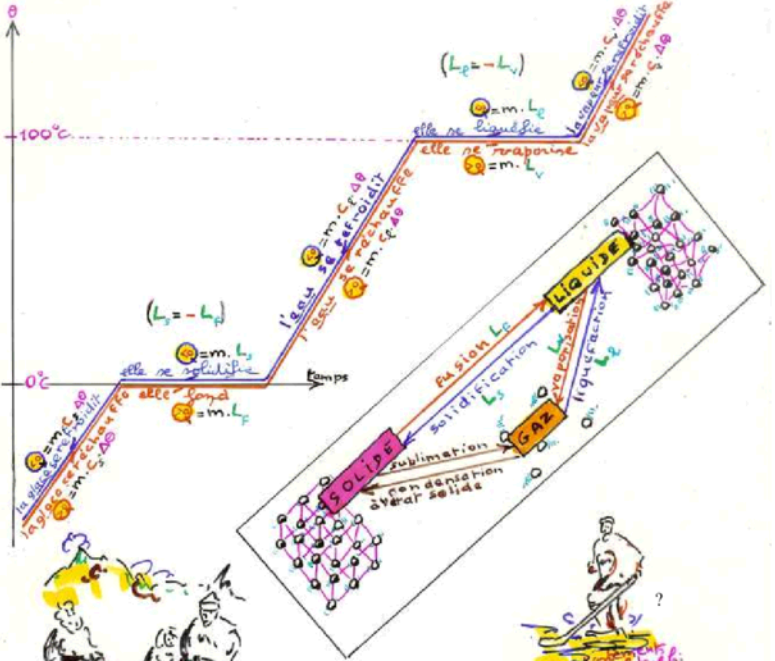
$L_{\text{solidifications}} = - L_{\text{fusion}} ; L_{\text{liquéfaction ou condensation}} = - L_{\text{vaporisation}}$

($L_{\text{molaire}} = M \cdot L$)

Exemple :

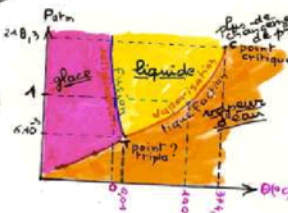
$L'_{\text{eau}} : L_{f \text{ molaire}} = M(H_2O) \cdot L_f = (18 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}) \times (335 \text{ kJ.kg}^{-1}) = 6,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$

3. L'eau et la calorimétrie



l'eau bout à une température plus basse que la pression diminue avec l'altitude

l'eau se dilate en gelant
la masse volumique de l'eau liquide passe par un maximum à 4°C



les variations de pression dans l'eau entraînent la formation de bulles

l'augmentation de pression rend la glace plus cassante

bulles

4. Exercices préliminaires

1) Quelle quantité de chaleur $Q...$

- a...doit-on fournir à 10 kg d'eau pour que la température passe de 23°C à 57°C ?
- b...doit-on retirer à 1000 L d'eau pour que la température passe de 21°C à 11°C ?
- c...devra recevoir un bloc de glace de masse 2,7 kg pour se réchauffer de -13°C à -7°C ?
- d...doit recevoir, à pression constante, 30 kg de vapeur d'eau à 130°C pour être réchauffée à 151°C ?
- e...doit céder, à volume constant, 1,7 kg de vapeur d'eau pour se refroidir de 109°C à 101°C ?

f...doit céder un récipient de capacité thermique 215 J.K^{-1} pour abaisser sa température de 18°C à 15°C ?
 En déduire sa capacité thermique massique si sa masse est de 551 g.

Quelle est la matière constituant ce récipient ?

g...doit-on fournir à 1,8 kg d'eau à 40°C pour se vaporiser à 100°C ?

h...souhaite obtenir un homme sur la banquise pour obtenir 3 L d'eau chaude à 70°C , en faisant fondre la masse correspondante de glace à -30°C ?

Quelle quantité de chaleur son réchaud doit-il fournir sachant que seulement 50% de cette énergie thermique sert à chauffer puis faire fondre la glace ?

i...doit-on fournir à 3 mol d'air pour que la température passe de 10°C à 19°C :

i_1 - à volume constant ?

i_2 - à pression constante ? ($M_{\text{air}} = 29 \text{ g.mol}^{-1}$)

2) Après avoir rappelé les unités du système international de l'unité « joule », exprimer les unités des grandeurs suivantes dans ce système international.

a- capacité thermique massique : c

b Capacité thermique molaire : C

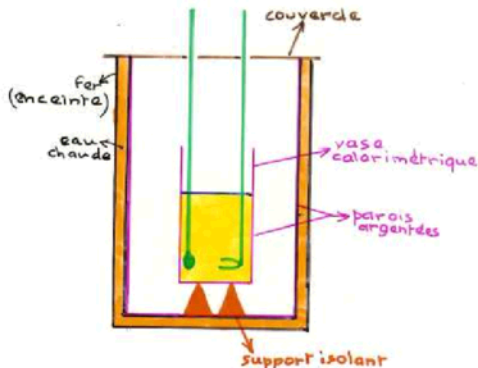
c- Capacité thermique : \mathcal{C}

d- chaleur Latente massique : L

e- chaleur Latente molaire : L_{molaire}

5. Calorimètre de Berthelot

(1827 – 1907, chimiste français)



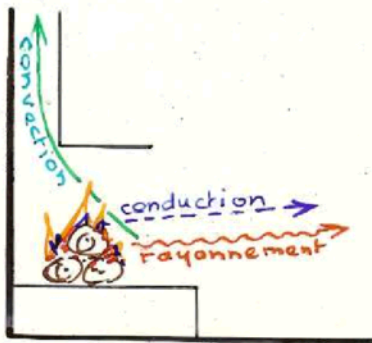
Il offre une isolation parfaite.

Le vase calorimétrique et ses accessoires (*thermomètre et agitateur*) participent aux échanges de chaleur avec les corps placés dans le vase,...aussi pour en tenir compte dans l'équation calorimétrique on va leur attribuer une capacité thermique \mathcal{C} (exemple : 260 J.K^{-1})

- Le couvercle évite les phénomènes de convection dans l'air ambiant.
- Les parois argentées évitent les échanges par rayonnement (réflecteur)
- Les supports isolants, cales de liège, évitent les phénomènes de conduction.

6. Foyer ouvert

Environ 80 % de la chaleur produite par la combustion est entraînée par la convection et 20 % est véhiculée par le rayonnement, l'air étant un très mauvais conducteur.



7. EXERCICES

7_A Deux sortes d'exercices A et B

7_{A1} description

Il y a deux sortes de problèmes en **calorimétrie** (**A** ou **B**) :

A₁. On produit de la chaleur $Q = ?$...

...grâce à un procédé **chimique** (combustion) ou à un procédé **physique** (effet joule, frottements, vitesse, rayonnement, liquéfaction...)

A₂. On retire de la chaleur (enceinte réfrigérée...)

$Q = ?$

B On mélange des corps chauds et des corps froids, il y a échange de chaleur entre eux.

Les mesures calorimétriques sont basées sur le « **principe de la conservation de l'énergie** ».

On utilise alors un **calorimètre** (réceptif adiabatique) qui évite les échanges thermiques avec l'extérieur.

$\Sigma Q_i = 0$ (équation calorimétrique)

7_{A2} exercices A : $Q = ?$

1- effet Joule

Effet Joule (le passage d'un courant électrique d'intensité I , dans un résistor de résistance R , pendant un temps t , se traduit par une consommation d'énergie électrique E_e , qui est transformée en énergie thermique E_b , sous forme de chaleur Q)

$$E(Q) = R \cdot I^2 \cdot t \quad (U = R \cdot I, P = U \cdot I, E = P \cdot t)$$

Trois litres d'eau sont chauffées de 18°C à 57°C à l'aide d'un thermoplongeur, conducteur ohmique de résistance $R = 17 \, \Omega$, traversé par un courant électrique d'intensité $I = 2,3 \, \text{A}$.

On suppose qu'il n'y a aucune perte de chaleur.

Quelle est la durée du chauffage en secondes puis en heure ? (unités : J, kg, A, Ω , K et s)

2- combustion

Combustion (un combustible a un **pouvoir calorifique** : quantité de chaleur Q obtenue par la combustion de 1 kg ou 1 mol d'un combustible...ou de $1 \, \text{m}^3$ s'il est gazeux)

a- La combustion de 20 g de coke permet « théoriquement » d'élever la température de 4 L d'eau de 20°C à 50°C .

Calculer le pouvoir calorifique (en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$) du coke.

b- Quelle masse d'eau, passant de 18°C à 60°C , peut « théoriquement » chauffer les 250 kg de propane C_3H_8 (masse molaire $M(\text{C}_3\text{H}_8) = 44 \, \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) d'une citerne, sachant que le pouvoir calorifique du propane est égal à $2220 \, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$?

3- chaudière à condensation

Chaudière à condensation (on récupère la **chaleur latente de liquéfaction** L_t de l'eau, en liquéfiant la vapeur d'eau produite par la combustion du combustible)

La combustion de $1 \, \text{m}^3$ de butane, combustible gazeux, produit $m = 4 \, \text{kg}$ de vapeur d'eau.

Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du butane est égal à $127,7 \, \text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ (en valeur absolue).

a- Calculer la quantité de chaleur supplémentaire que l'on peut récupérer lors de la combustion de $1 \, \text{m}^3$ de butane.

En déduire le pourcentage de chaleur ainsi obtenu.

b- Calculer le pouvoir calorifique supérieur (PCS en $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$) du butane en valeur absolue.

$$\text{PCS} = \text{PCI} + m \cdot |L_t|$$

4- renouvellement d'air

Renouvellement d'air dans un local

a- Exprimer en fonction de la capacité thermique massique c de l'air, de la masse volumique ρ de l'air, du volume V du local, et des températures extérieures θ_e et intérieure θ_i , la quantité de chaleur Q nécessaire...*par heure*, pour chauffer l'air froid pris à l'extérieur du studio, sachant que le taux de renouvellement d'air est de 90%...*par heure*.

b- Calculer la valeur de cette quantité de chaleur...en joules J , en kJ , en MJ .

(données numériques : $c = 940 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $\rho = 1,29 \text{ kg.m}^{-3}$; $V = 87,5 \text{ m}^3$; $\theta_e = -1^\circ\text{C}$; $\theta_i = 19^\circ\text{C}$)

c- Calculer la P puissance mise en jeu.

d- Exprimer la quantité de chaleur (b) en Wh et kWh .

5- énergie cinétique et chaleur

Energie cinétique et chaleur (unités : J , kg , m , K et s)

(l'énergie cinétique ($E = \frac{1}{2} . m . v^2$) d'un corps en mouvement peut être transformée en énergie thermique sous forme de chaleur Q)

5₁- Une **auto** roule à la vitesse V .

Elle s'arrête...*brusquement* à l'aide de ses 4 freins à disques.

En assimilant ces derniers à des cylindres de rayon R , d'épaisseur e , de masse volumique ρ et de capacité thermique massique c , calculer leur élévation de température $\Delta\theta$, en supposant que toute la chaleur est absorbée par les disques.

Données numériques :

$$M = 936 \text{ kg} ; v = 72 \text{ km.h}^{-1} ; R = 10 \text{ cm} ; e = 1 \text{ cm} ; \rho = 8 \text{ g.cm}^{-3} ; c = 0,42 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

5₂- Une **carabine** tire une balle de plomb

Juste avant de toucher la cible, la balle de masse $m = 5 \text{ g}$, est à la température $\theta_1 = 27^\circ\text{C}$, sa vitesse est $v = 300 \text{ m.s}^{-1}$.

Juste après le choc, sa vitesse est nulle, et on admet que toute l'énergie cinétique a été transformée en énergie thermique, dissipée dans la balle sous forme de chaleur.

a- Montrer que la balle subit une fusion partielle au cours du choc.

b- Calculer la masse m' de plomb fondu, et déterminer la température θ_2 de la balle.

c- Quelle devrait-être la vitesse minimale v_0 de la balle pour qu'elle fonde complètement au point d'impact ?

6- divers

6₁- On considère une surface d'**océan** de 10000 km^2 recevant de manière uniforme, grâce au rayonnement solaire, une puissance de 1350 W par m^2 .

En supposant que 50% de cette énergie thermique sert à évaporer l'eau, calculer la *masse d'eau qui s'évapore* en une heure. ($L_v = 2460 \text{ kJ.kg}^{-1}$ à 15°C).

6₂- Un **réacteur nucléaire** de puissance thermique 4000 MW , fournit une puissance électrique de 1300 MW .

Le système de refroidissement est alimenté par de l'eau ayant un débit de $50 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$.

Calculer l'élévation de température.

6₃- Mesure de la chaleur qui accompagne une réaction chimique (à pression constante)

Dans un calorimètre de capacité thermique 200 J.K^{-1} , on verse 200 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique molaire de température $\theta = 18^\circ\text{C}$ et 200 cm^3 d'une solution d'hydroxyde de sodium molaire de température $\theta = 18^\circ\text{C}$.

La température finale étant de 24°C , calculer la chaleur de cette réaction.

Données : capacités thermiques massiques de chaque solution : $c = 4,2 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et masse volumique de chaque solution : $\rho = 1002 \text{ kg.m}^{-3}$.

(réactions.. **exothermique** ($Q < 0$) elle donne de la chaleur...**athermique** ($Q = 0$)...**endothermique** ($Q > 0$))

7- séchage du bois

Séchage du bois de masse m_a

Naturel : $Q = m_e \cdot L_v$

m_e est la masse d'eau contenue dans le bois

L_v est la chaleur latente massique de vaporisation de l'eau

Artificiel : $Q = m_a \cdot c_a \cdot \Delta\theta + m_e \cdot c_e \cdot \Delta\theta + m_e \cdot L_v$

m_a est la masse du bois anhydre

c_e est la capacité thermique massique de l'eau

c_a est la capacité thermique massique du bois

$$\text{Taux d'humidité du bois} = \frac{m - m_a}{m_a} \times 100 = \frac{m_e}{m_a} = H$$

On entrepose 30 t de bois ayant un taux d'humidité moyen de 60% sous abri à l'air atmosphérique.

La température d'évaporation de l'eau est supposée constante (25°C).

Dans ces conditions $L_v = 2442.10^3 \text{ J.kg}^{-1}$.

Le séchage final (naturel) permet d'obtenir un taux d'humidité moyen de 15%.

a- Calculer la masse d'eau m_e qui s'évapore.

b- Calculer la quantité de chaleur absorbée par cette eau lors de l'évaporation.

Ce bois ($H = 15\%$ à 25°C) est ensuite placé dans une étuve (séchage **artificiel**) à circulation d'air à 100°C.

Le séchage est arrêté quand le taux d'humidité est égal à 10%.

c- Calculer la masse (m'_e) d'eau qui s'évapore.

d- Calculer la quantité de chaleur <<théorique>> pour obtenir ce résultat.

(on néglige les quantités de chaleur échangées par les parois intérieures de l'étuve, par l'air qui circule et avec l'air extérieur).

$$(c_a = 2,4 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ; c_e = 4,185 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} ; L_v = 2257.10^3 \text{ J.kg}^{-1})$$

On tient compte maintenant du chauffage des parois de l'étuve, de l'air et des pertes thermiques avec l'extérieur. (Le résultat précédent est majoré de 5%).

e- Calculer la puissance thermique P de l'étuve nécessaire pour que le séchage s'effectue en 8 heures.

f- Avec cette puissance thermique, calculer le temps de séchage de 30 t de bois ayant un taux moyen d'humidité de 60% (le bois n'étant pas au préalable séché naturellement)

7A3 Exercices B :

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

1. Détermination de la capacité thermique massique d'un solide.

Un calorimètre contient une masse d'eau m_1 à une température θ_1 .

On ajoute une masse d'eau m_2 à une température θ_2 .

a- Montrer que la relation littérale donnant la température d'équilibre θ_e de l'eau obtenue, si l'on pouvait négliger la capacité thermique du vase calorimétrique et des accessoires du calorimètre est :

$$\theta_e = \frac{m_1 \cdot \theta_1 + m_2 \cdot \theta_2}{m_1 + m_2}$$

La température d'équilibre est...en fait θ_e .

b- Calculer la capacité thermique \mathcal{C} du calorimètre (le vase et les accessoires participent aux échanges de chaleur).

Le même calorimètre contient maintenant une masse d'eau m_1 à la température θ_1 .

On y plonge un échantillon métallique de masse m sortant d'une étuve à la température θ_2 .

La température d'équilibre est alors θ .

c- Calculer la capacité thermique massique c du métal.

Données : $m_1 = 95 \text{ g}$; $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$; $m_2 = 71 \text{ g}$; $\theta_2 = 50^\circ\text{C}$; $\theta_e = 31,3^\circ\text{C}$; $m_1' = 100 \text{ g}$; $\theta_1' = 15^\circ\text{C}$; $m = 25 \text{ g}$; $\theta_2 = 95^\circ\text{C}$; $\theta = 16,7^\circ\text{C}$.

2. Un calorimètre est à la température de 16°C . Il contient 400 g d'eau à 16°C .

On ajoute 60 g d'alcool à 43°C .

La température finale est de 18°C .

- a- Calculer la capacité thermique du vase et des accessoires du calorimètre.
- b- En déduire la capacité thermique massique du métal composant le calorimètre sachant qu'il a une masse de 400 g .

3. Une bouteille de volume $V = 1\text{ L}$...dont on néglige la capacité thermique contient de l'eau à la température $\theta = 30^{\circ}\text{C}$.

Pour la refroidir on dispose de trois procédés :

- a- On l'entoure d'un linge imbibé d'une masse d'eau $m_1 = 50\text{ g}$, qui s'évapore à la température θ .
 - que ressentez-vous quand on met de l'éther sur votre bras avant une piqûre ?
 - que ressentez-vous à l'instant où vous sortez de la piscine ?...pourquoi ?

En supposant que toute la chaleur d'évaporation est prise à l'eau ($L_v = 2\,437\text{ J.g}^{-1}$) de la bouteille, quelle est la température finale θ_1 de l'eau ?

b- On ajoute de l'eau liquide à la température $\theta_0 = 0^{\circ}\text{C}$.

Quelle est la masse d'eau m_2 à ajouter pour atteindre la même température θ_1 ?

c- On ajoute de la glace à $\theta_0 = 0^{\circ}\text{C}$.

Quelle masse de glace m_3 faut-il ajouter pour atteindre θ_1 ?

4. Un calorimètre...adiabatique... en cuivre de masse 120 g contient 300 g d'eau à une température de 18°C .

On y introduit 25 g de glace à 0°C .

Sachant qu'on obtient de l'eau...liquide à une température supérieure à 0°C , quelle est la température d'équilibre obtenue ?

5. Quelle masse minimum...

a-...d'eau à $+10^{\circ}\text{C}$ faut-il mettre avec 100 g de glace à -10°C pour faire fondre toute la glace ?

b-...de vapeur d'eau à 100°C faut-il mettre avec une certaine masse d'eau à 5°C pour obtenir 100 kg d'eau à 50°C ?

7_B Mélange de fluides

Mélange de plusieurs liquides :

c_i : capacité thermique massique de chaque liquide

m_i : masse de chaque liquide

θ_i : température de chaque liquide

$$C = \sum_{i=1}^n m_i \cdot c_i \quad (C : \text{capacité thermique du mélange})$$

$$c = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \cdot c_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad (c : \text{capacité thermique massique du mélange})$$

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \cdot c_i \cdot \theta_i}{\sum_{i=1}^n m_i \cdot c_i} \quad (\theta : \text{température du mélange})$$

6. On mélange deux liquides respectivement de masses m_1 et m_2 , de températures θ_1 et θ_2 et de capacités thermiques massiques c_1 et c_2 .

Soient θ la température, et c la capacité thermique massique, du mélange obtenu.