

## CHAPITRE 5 CHALEUR ET CALORIMETRIE

### I QU'EST CE QUE LA CHALEUR

#### 1 Notion intuitive

Nous avons en fait une idée intuitive de la notion de chaleur. Tout le monde aime, par exemple, se faire dorer au chaud soleil d'été. Mais cette notion est subjective et mélangée avec la notion de température. Des corps différents placés à la même température (eau, air, bois, marbre) donnent des impressions de température différentes dépendant du coefficient de transfert entre le corps considéré et la peau. Et nous sommes totalement incapables de faire la distinction entre l'effet de la température et celui du transfert de chaleur. Cette confusion envahit même le langage courant: on dit qu'un corps à température élevée possède de la chaleur, ce qui est physiquement FAUX; il possède de l'énergie interne. La chaleur comme le travail n'apparaissent que lors des transferts d'énergie et disparaissent avec eux. Il est **PRIMORDIAL** d'être conscient de cette **distinction**, et de ne pas faire la confusion entre les concepts physiques d'**énergie interne**, de **température T**, et **les transferts d'énergie sous forme de chaleur**.

La notion de chaleur est très utilisée en thermique comme dans la vie courante, elle n'est cependant pas nécessaire d'un point de vue physique (voir chapitre concept général d'énergie).

#### 2 Phénomène physique

Ce que l'on appelle "**la chaleur**" est en fait un **échange d'énergie non accompagné de mouvement d'ensemble** (voir le chapitre concept général d'énergie).

Par exemple, soit 2 corps à des températures différentes, en contact thermique. Au bout d'un certain temps ils se mettent à l'équilibre thermique, c'est à dire à la même température. Il y a eu transfert d'énergie d'un corps à un autre, sans mouvement d'ensemble. L'énergie interne du corps le plus chaud (par exemple 1) a diminuée au profit de l'énergie interne du corps le plus froid (2):

$\Delta U_1(T) + \Delta U_2(T) = 0$ . On dit qu'il y a eu transfert d'énergie sous forme de chaleur ou, en raccourci, que de la chaleur est passée d'un corps à l'autre et on écrit  $Q_1 + Q_2 = 0$ .

#### 3 Aspect microscopique

Si, d'un point de vue microscopique la température correspond à l'agitation des molécules, "**la chaleur**" correspond à la **propagation de cette agitation**, sans déplacement moyen des molécules elles mêmes. Comme les vagues, si elles se propagent, ne correspondent pas à un déplacement moyen de l'eau.

#### 4 Vocabulaire

Il faut être très vigilant à propos des termes employés:

**-ne pas parler de chaleur** quand on veut parler d'**énergie interne** associée à la température, ou de **température**

-savoir que quand on parle de "**chaleur**" on veut dire en fait "**transfert d'énergie**" sous forme de chaleur. Ce n'est que sous cette forme que l'utilisation du vocable "chaleur" est physiquement acceptable même s'il ne correspond pas à une nécessité.

### II LA "CHALEUR" EST UNE GRANDEUR MESURABLE

On sait comparer des quantités de chaleur entre elles, c'est à dire déterminer l'égalité entre 2 quantités de chaleur et faire le rapport entre 2 quantités de chaleur.

**Unité légale: le Joule (J)**

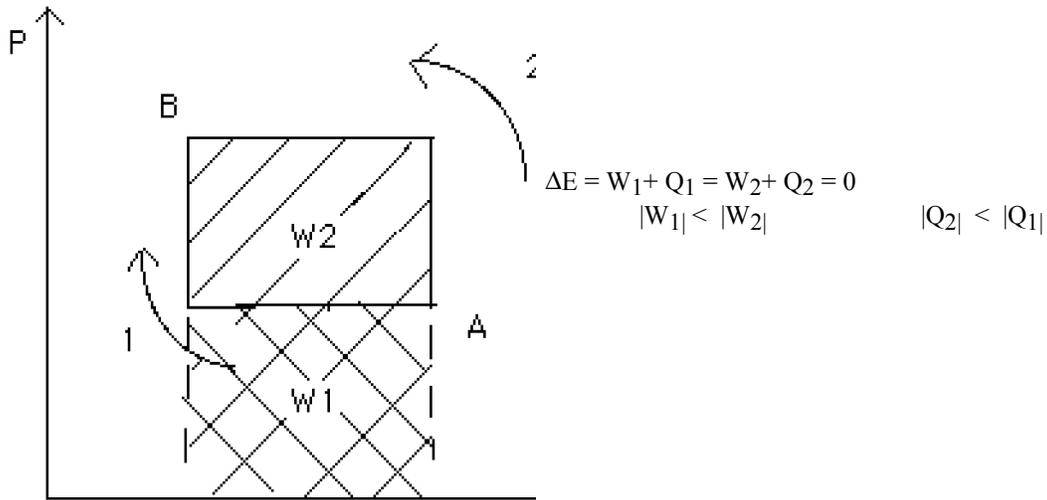
Unité pratique: la calorie (cal):  $1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J}$   $1 \text{ J} = 0.23885 \text{ cal}$

1Mcal ( $10^6$ ) est appelée thermie

1kcal ( $10^3$ ) est appelée grande calorie ou millithermie

### III LA "CHALEUR" N'EST PAS UNE FONCTION D'ETAT

C'est une quantité:  $\delta Q$  n'est intégrable que le long d'une transformation, le long d'une courbe, par une intégrale curviligne:



#### IV EXPRESSIONS DES ECHANGES D'ENERGIE SOUS FORME DE CHALEUR

##### 1 Expressions générales

Pour une transformation infinitésimale réversible

$$T, P, V \Rightarrow T+dT, P+dP, V+dV:$$

$$\boxed{\delta Q = C_V dT + \ell dV = C_P dT + h dP = \lambda dP + \mu dV}$$

##### 2 Chaleur sensible ou d'échauffement

variation de température

à pression constante:  $h dP = 0$

à volume constant:  $\ell dV = 0$

$$\ell dV = 0$$

Pour exprimer des quantités de chaleur on peut utiliser la masse  $m$  ou le nombre de moles  $n$  et les températures Celsius  $^{\circ}\text{C}$  ou Kelvin  $\text{K}$ :

à P constante:  $\delta Q_P = mc_p(T)dT = nC_{P(T)}dT = mc_p(\theta)d\theta = nC_{P(\theta)}d\theta$

à V constant:  $\delta Q_V = mc_v(T)dT = nC_{V(T)}dT = mc_v(\theta)d\theta = nC_{V(\theta)}d\theta$

### 3 Relations de Mayer

$C_p$  et  $C_V$  : capacité calorifique ou thermique à P ou à V constant

$c_p$  et  $c_v$  : chaleur massique à P ou à V constant

$C_p$  et  $C_V$  : chaleur molaire à P ou à V constant

avec  $C_p = mc_p = n C_p \quad \Rightarrow \quad C_p = M c_p$

$C_V = mc_v = n C_V \quad \Rightarrow \quad C_V = M c_v \quad M \text{ étant la masse molaire}$

$c(T) \quad \Rightarrow \quad c(\theta+273) = c'(\theta)$

$c(\theta) \quad \Rightarrow \quad c(T-273) = c'(T)$

Il existe des relations entre les coefficients thermiques:

à P constant:  $C_V dT + \ell dV = C_p dT = \mu dV$

à v constant:  $C_V dT = C_p dT + h dP = \lambda dP$

$$\mu = C_p \frac{T}{V}$$

$$\ell = (C_p - C_V) \frac{T}{V}$$

$$\lambda = C_V \frac{T}{P}$$

$$h = (C_V - C_p) \frac{T}{P}$$

rappel:  $\frac{C_p}{C_V} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma$

Exemple: Pour un Gaz Parfait:  $P v = r T$

$$\frac{T}{V} = \frac{T}{V} \quad \frac{T}{P} = \frac{T}{P} \quad \frac{P}{V} = -\frac{P}{V}$$

$$\ell = (C_p - C_V) \frac{T}{V} = P \quad h = (C_V - C_p) \frac{T}{P} = -V$$

$$\mu = \frac{C_p T}{V} = \frac{C_p P}{r} \quad \lambda = \frac{C_V T}{P} = \frac{C_V V}{r}$$

## V CHALEURS SPECIFIQUES

### 1 Chaleur massique

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}$$

pour les solides et les liquides  $c_p = c_v = c$

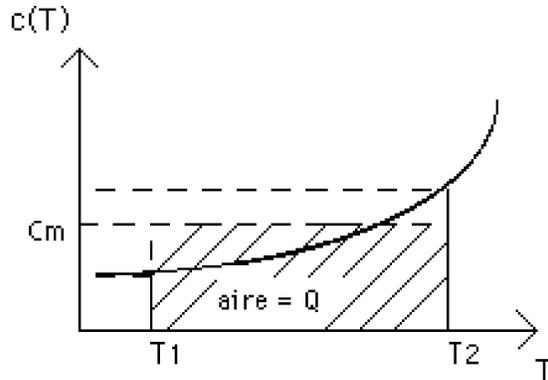
unité légale:  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  pour les gaz  $c_p > c_v$  avec  $\gamma = \frac{c_p}{c_v} > 1$

unité pratique:  $\text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ou  $\text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

### 2 Chaleur molaire

$$C = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}$$

### 3 Chaleur spécifique moyenne



L'aire du rectangle est égale à celle inscrite sous la courbe, entre  $T_1$  et  $T_2$

$$C_m = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C(T) dT$$

### 4 Capacité calorifique ou capacité thermique

$$K = mc = nC$$

## VI EXPRESSIONS DES QUANTITES DE CHALEUR D'ECHAUFFEMENT

### 1 Expression générale

Solides et liquides:  $c(T)$ ,  $c(\theta)$ ,  $C(T)$ ,  $C(\theta)$

gaz:  $c_p(T)$ ,  $c_v(T)$ ,  $c_p(\theta)$ ,  $c_v(\theta)$ ,  $C_p(T)$ ,  $C_v(T)$ ,  $C_p(\theta)$ ,  $C_v(\theta)$

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} mc(T) dT = \int_{\theta_1}^{\theta_2} mc(\theta) d\theta = \int_{T_1}^{T_2} nC(T) dT = \int_{\theta_1}^{\theta_2} nC(\theta) d\theta$$

$$mc = nC$$

$$C = Mc$$

$$\int_{\theta_1}^{\theta_2} c(\theta) d\theta = \int_{\theta_1+273}^{\theta_2+273} c(T-273) dT$$

$$\int_{T_1}^{T_2} c(T) dT = \int_{T_1-273}^{T_2-273} c(\theta+273) d\theta$$

## 2 Cas général

Les chaleurs spécifiques sont fonctions de la température. Prenons comme exemple une fonction du type:

$$c(T) = a + bT + cT^2$$

$$C(T) = Ma + MbT + McT^2$$

$$c(\theta) = a + b(\theta + 273) + c(\theta + 273)^2$$

$$c(\theta) = (a + 273b + 273^2c) + (b + 2 \times 273c)\theta + c\theta^2$$

$$c(\theta) = a' + b'\theta + c'\theta^2$$

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} c(T) dT = m \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT$$

$$Q = m \left[ aT + b\frac{T^2}{2} + c\frac{T^3}{3} \right]_{T_1}^{T_2} = m \left\{ a(T_2 - T_1) + b\left(\frac{T_2^2 - T_1^2}{2}\right) + c\left(\frac{T_2^3 - T_1^3}{3}\right) \right\}$$

## 3 Cas simple

Si  $c$  peut être considéré comme constant (par exemple dans le cas de faibles variations de la température)

$$Q = mc(T_2 - T_1) = mc(\theta_2 - \theta_1) = mc\Delta T = mc\Delta\theta$$

Par exemple pour l'eau liquide on prend en général

$$c = 1 \text{ cal/g.K}$$

## 4 Cas d'un débit

Si l'on utilise un débit, on obtient une puissance thermique:

$$\frac{Q}{t} = \frac{m}{t} c(\theta_2 - \theta_1) \Rightarrow P_Q = q_m c \Delta\theta$$

## 5 Equilibre thermique entre 2 corps

Quand 2 corps de masse, chaleur massique et température respectivement égales à :  $m_1, c_1, T_1$  ( $\theta_1$ ) et  $m_2, c_2, T_2$  ( $\theta_2$ ), sont mis au contact thermique, ils se mettent à l'équilibre à la température  $T_f$  ( $\theta_f$ ): la somme des variations d'énergie interne est nulle:

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \text{ ou encore } Q_1 + Q_2 = 0 \quad m_1 c_1 (\theta_f - \theta_1) + m_2 c_2 (\theta_f - \theta_2) = 0$$

$$\theta_f = \frac{m_1 c_1 \theta_1 + m_2 c_2 \theta_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \quad T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

## VII CHALEURS LATENTES

Les changements d'états ou transformations de phases, fusion et solidification, ébullition et condensation, sublimation et condensation en phase solide, ont lieu à température et pression constantes. Ils correspondent à des modifications des liaisons entre les molécules. On a alors:  $\delta Q = \ell dV$ .

En fait on utilise le concept de chaleur latente, quantité de chaleur nécessaire pour faire changer d'état à 1 kg du corps (chaleur latente massique) ou à 1 mole (chaleur molaire):

$$L_f, L_v, L_s \quad \text{et} \quad -L_f, -L_v, -L_s$$

La chaleur latente est donc la quantité d'énergie nécessaire pour provoquer la modification des liaisons intermoléculaires.

Pour une masse  $m$ :  $Q = mL$  et  $\delta Q = L dm$ ,  $L$  est fonction de la température.

## VIII MESURE DES QUANTITES DE CHALEUR: CALORIMETRIE

### 1 Principe de la calorimétrie

Les mesures calorimétriques permettent de déterminer les chaleurs spécifiques, les chaleurs latentes et les pouvoirs calorifiques. Les principes qui régissent la calorimétrie sont en fait déduits du premier principe de la thermodynamique:

Principe de l'égalité des échanges de chaleur: quand un système échange de la chaleur avec un autre, et rien que de la chaleur, la quantité de chaleur gagnée ( $Q_1 > 0$ ) par l'un est égale à la quantité de chaleur perdue par l'autre ( $Q_2 < 0$ ):

$$\boxed{Q_1 + Q_2 = 0}$$

Principe des transformations inverses: la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un système pour le faire passer d'un état 1 à un état 2 est égale à celle qu'il restitue lorsqu'il revient de l'état 2 à l'état 1.

## 2 Méthodes des mélanges

### Principe:

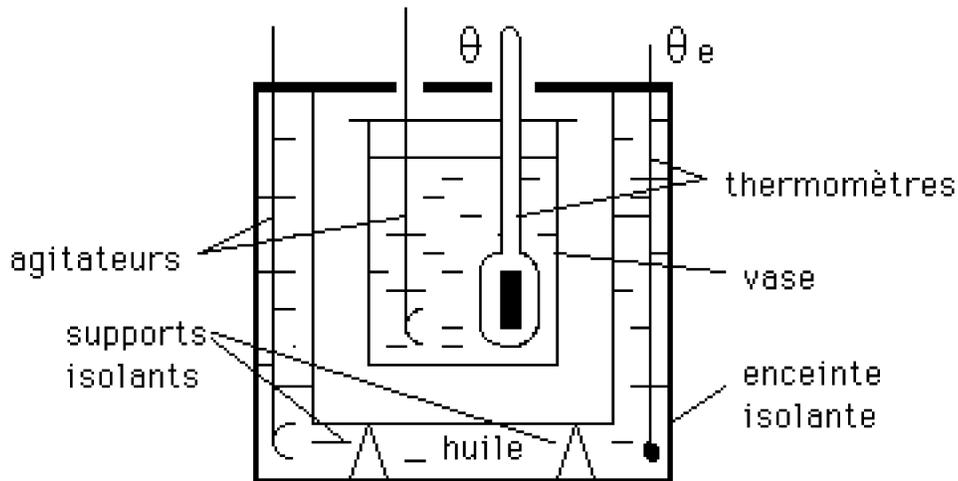
La quantité de chaleur à mesurer est libérée (ou absorbée) au sein d'une masse liquide, de l'eau en général, dont on connaît la capacité calorifique. Si la température du calorimètre varie  $\theta_1$  de à  $\theta_2$ , la quantité de chaleur reçue (ou perdue) par le calorimètre est:

$$Q = (K + C) (\theta_2 - \theta_1)$$

où K est la capacité calorifique du vase calorimétrique et des accessoires (agitateur, thermomètres, ...)  $K = \sum$

$m_i c_i$ ; et C est la capacité calorifique du liquide  $C = m_l c_l$

K est déterminé par une expérience préliminaire ou par pesées

**Calorimètre de Berthelot:**

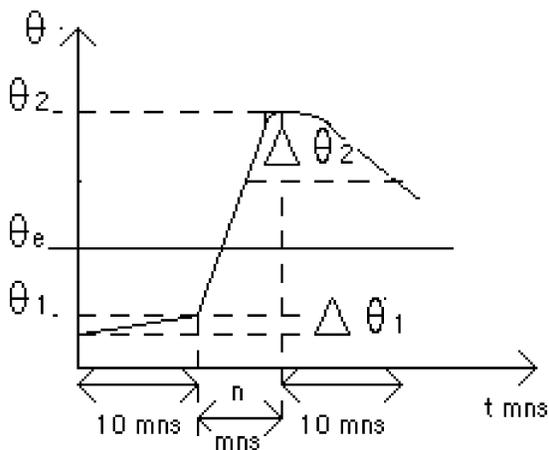
Le liquide (eau) est contenue dans un vase placé dans une enceinte isolante. On repère la température du liquide  $\theta$  et la température de l'enceinte  $\theta_e$ .

L'écart  $\Delta\theta = \theta - \theta_e$  est représentatif des pertes de chaleur  $\Delta Q_p$ . On introduit une correction sur la température d'équilibre  $\Delta\theta_p$ :

$$\Delta\theta_p = \frac{\Delta Q_p}{K + C} \quad \text{telle que:} \quad Q = (K + C) (\theta_2 - \theta_1 + \Delta\theta_p)$$

Plusieurs types de corrections peuvent être effectuées pour déterminer  $\Delta\theta_p$ :

**Correction de Regnault:** basée sur la loi de refroidissement de Newton, elle consiste à considérer que la quantité de chaleur échangée entre le vase et l'enceinte est une fonction linéaire de l'écart des températures:  $\Delta\theta_p = a(\theta - \theta_e) + b$ , par unité de temps. Des mesures effectuées avant et après la manipulation permettent de déterminer les valeurs des coefficients a et b:



Pendant la manipulation la température de l'eau monte, par exemple, de  $\theta_1$  à  $\theta_2$  en n minutes.

Avant la manipulation la température de l'eau varie de  $\Delta\theta_1$  pendant 10 minutes et après la manipulation elle varie de  $\Delta\theta_2$  encore en 10 minutes. Ces 2 dernières mesures permettent de déterminer les coefficients a et b

On découpe l'intervalle de temps de la manipulation en n intervalles, et pour chacun de ces intervalles on détermine la perte correspondante:

$$\Delta\theta_{pn} = a \left( \frac{\theta_n + \theta_{n+1}}{2} - \theta_e \right) + b$$

La perte totale est la somme des ces pertes partielles.

**Correction simplifiée:** si n est la durée de l'expérience, en minutes:

$$\Delta\theta_p = \frac{\Delta\theta_1 + \Delta\theta_2}{20} n$$

**Calorimètre adiabatique:** si l'isolation est parfaite, c'est à dire s'il n'y a aucun échange de chaleur entre le vase et l'extérieur (pertes), la température de l'eau ne varie pas en l'absence de dégagement de chaleur, le calorimètre est dit adiabatique.

### 3 Méthodes isothermes

La quantité de chaleur dégagée provoque un changement d'état. Dans le calorimètre de Bunsen, elle provoque la fusion de glace maintenue à 0 °C. On mesure la quantité de glace fondue par l'intermédiaire de la variation de volume massique accompagnant la fusion de la glace.

### 4 Méthodes électriques

Le calorimètre de Nernst permet des mesures de chaleurs massiques aux basses températures. Le corps est chauffé par effet joule dans une enceinte maintenue sous vide, l'ensemble étant thermostaté par immersion dans un liquide cryogénique.

### 5 Méthodes par écoulement

Un débit de fluide (liquide ou gaz)  $q_m$  reçoit une puissance calorifique connue  $P_Q$  pendant un temps  $t$ . Cette puissance peut être fournie par effet Joule dans le cas d'un liquide, par exemple, ou par passage dans un bain thermostaté. La connaissance de l'énergie fournie et du débit, et les repérages des températures  $\theta_1$  et  $\theta_2$ , permettent de déterminer la chaleur massique du fluide:

$$P_Q = q_m c (\theta_2 - \theta_1)$$

### 6 Quelques valeurs relatives aux chaleurs massiques

**Solides:**  $c_p = c_v = c$

**Influence de l'état et de la structure du corps:**

carbone diamant  $\rho = 3.25 \text{ g/cm}^3$   $c = 0.113 \text{ cal/g.K}$

graphite  $\rho = 2.25 \text{ g/cm}^3$   $c = 0.160 \text{ cal/g.K}$

cuivre écroui  $\rho = 8.95 \text{ g/cm}^3$   $c = 0.0945 \text{ cal/g.K}$

recuit  $\rho = 8.92 \text{ g/cm}^3$   $c = 0.0945 \text{ cal/g.K}$

eau solide  $c = 0.5 \text{ cal/g.K}$

liquide  $c = 1 \text{ cal/g.K}$

**Influence de la température.**  $C_p$  croit avec T

Carbone amorphe entre 0 °C et 250 °C  $c = 0.1567 + 36.10^{-5} \theta$

de 250 °C à 1000 °C  $c = 0.2142 + 166.10^{-5} \theta$

Aluminium  $c = 0.2220 + 5.10^{-5} \theta$

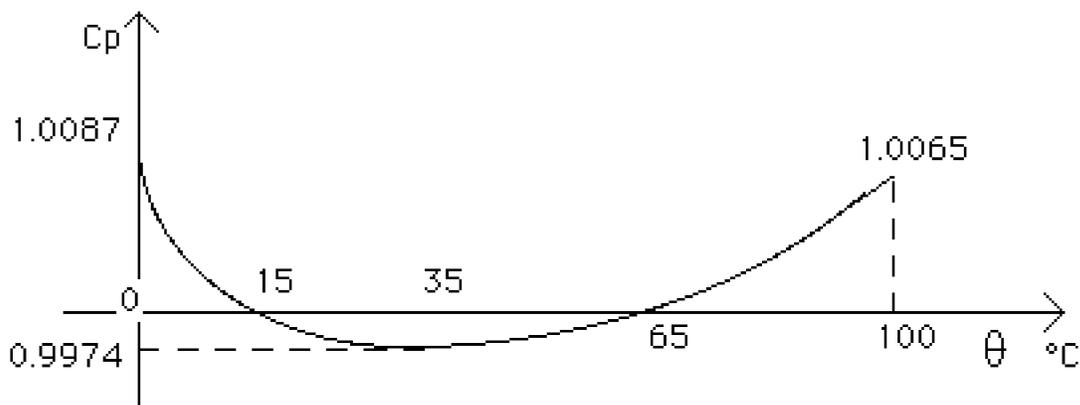
Fer de 0 °C à 660 °C  $c = 0.11012 + 25.10^{-6} \theta + 547.10^{-10} \theta^2$

**Loi de Dulong et Petit:**  $A c_p = 6.4$  où A est la masse atomique. C'est une loi très approximative.

**Liquides.**  $c_p = c_v = c$

Pour les liquides organiques  $c = 0.5 \text{ cal/g.K}$

**Pour l'eau:**



Rappelons que la calorie est par définition la quantité de chaleur nécessaire pour porter, sous la pression atmosphérique normale, 1 gramme d'eau de 14.5 °C à 15.5 °C.

**Gaz.**  $\frac{c_p}{c_v} = \gamma > 1$

**Gaz parfait:** la théorie cinétique des gaz prévoit les valeurs des chaleurs molaires suivantes:

Gaz monoatomiques (He, Ar, ...)  $C_p = 5 \text{ cal/mole.K}$ ,  $C_v = 3 \text{ cal/mole.K}$ ,  $\gamma = \frac{5}{3} = 1.67$

Gaz diatomiques (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, air, ...)  $C_p = 7 \text{ cal/mole.K}$ ,  $C_v = 5 \text{ cal/mole.K}$ ,  $\gamma = \frac{7}{5} = 1.4$

Gaz triatomiques (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, ...)  $C_p = 8 \text{ cal/mole.K}$ ,  $C_v = 6 \text{ cal/mole.K}$ ,  $\gamma = \frac{8}{6} = 1.33$

### Gaz réels

Pour les gaz monoatomiques  $c_p$  et  $c_v$  sont indépendants de la température.

Pour les autres gaz  $c_p$  et  $c_v$  varient avec T.

L'influence de la pression est faible;  $c_p$  et  $c_v$  augmentent avec P en général.

### 7 Quelques résultats relatifs aux chaleurs latentes

L est fonction de T donc de P

**Pour l'eau**, les valeurs de L étant données en cal/g:

$\theta$ °C	0	50	100	140	180
$L_f$	80				
$L_v$	595	566.5	539	511.4	482.7

La formule de Regnault, empirique, exprime  $L_v$  en fonction de  $\theta$ :

$$L \text{ (cal/g)} = 606.5 - 0.695 \theta$$

Rappelons la formule de Duperray qui, pour  $100 \text{ °C} < \theta < 200 \text{ °C}$ , relie la pression de vapeur d'eau saturante, exprimée en atmosphère, à  $\theta$  °C, ou encore, qui donne la température d'ébullition en fonction de P:

$$P = \left(\frac{\theta}{100}\right)^4$$