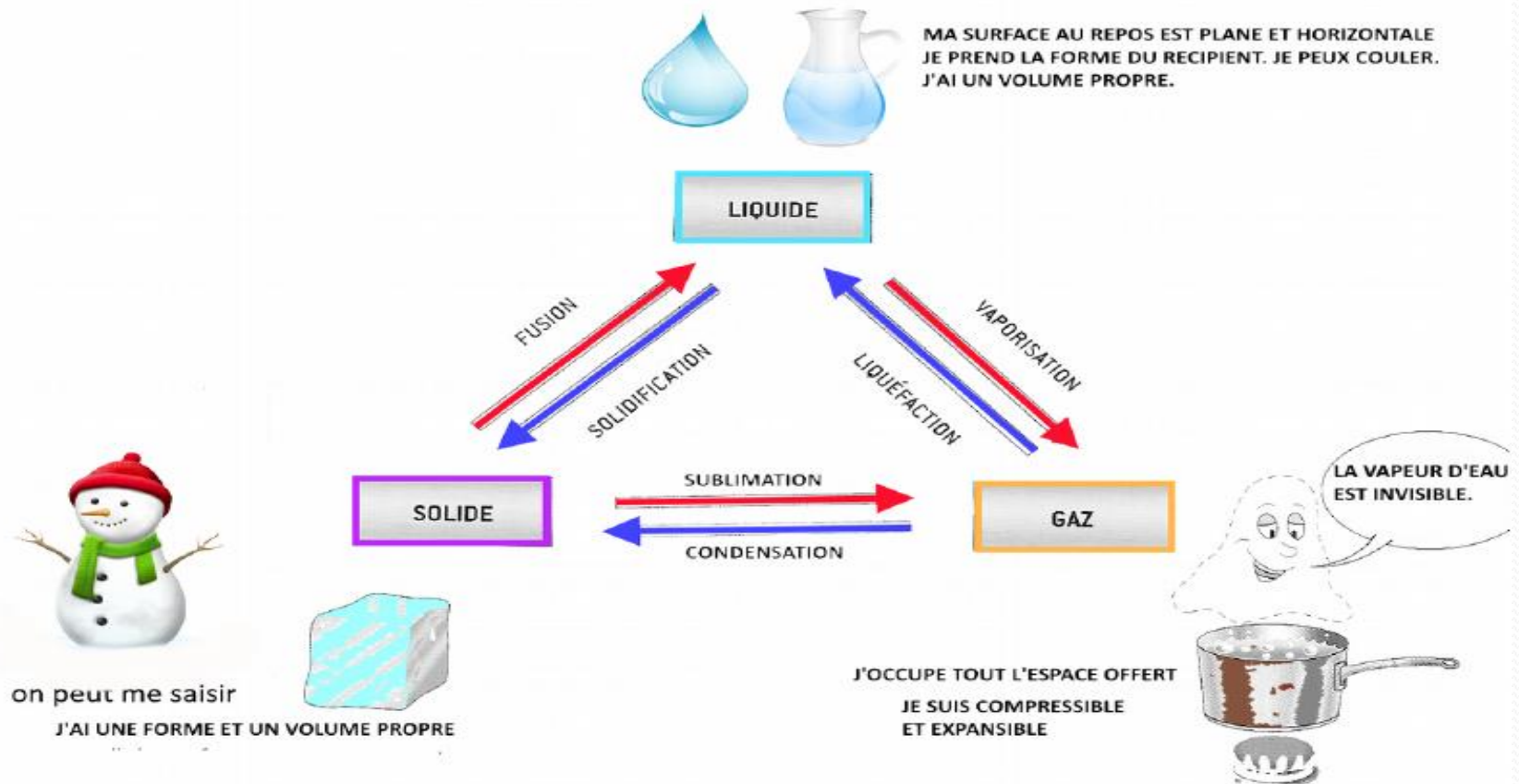


En thermodynamique :

un changement d'état est une transition de phase lors du passage d'un état de la matière à un autre état

- **solidification** = passage d'un état liquide à un état solide.
- **fusion** = passage d'un état solide à un état liquide.
- **liquéfaction** = passage d'un état gazeux à un état liquide.
- **vaporisation** = passage de l'état liquide à un état gazeux.



GÉNÉRALITÉS SUR LA THERMODYNAMIQUE

❖ La thermodynamique :

De « **Thermo** » : chaleur et « **dynamique** » : mouvement ou transformation, la thermodynamique correspond à l'étude de la dynamique des systèmes thermomécaniques. C'est-à-dire à l'étude d'un système au cours de son évolution en fonction des échanges d'énergies mécanique (travail) et thermique (chaleur) avec le milieu extérieur.

❖ Classification des systèmes :

- De point de vue de la matière contenue dans le système, on distingue deux types de systèmes : **Un système homogène** s'il est constitué d'une seule phase et **un système hétérogène** s'il comporte plusieurs phases.

- De point de vue des échanges entre le système et le milieu extérieur, on distingue trois types de systèmes : **Un système ouvert** qui échange avec le milieu extérieur, de l'énergie et de la matière ; **un système fermé** qui n'échange que de l'énergie, et **un système isolé** qui n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur.

Par convention, les énergies échangées avec le milieu extérieur sont affublées d'un **signe positif** lorsqu'elles sont **reçues par le système** et d'un **signe négatif** dans le cas contraire.

Le système thermodynamique

- La séparation entre le système thermodynamique et le milieu extérieur est appelé **paroi** ou **enceinte**.
- Le système thermodynamique (ou système) peut-être dans 3 états différents :
 - **Système ouvert** : échange de chaleur **ET** de matière avec le milieu extérieur
 - **Système fermé** : échange de chaleur **UNIQUEMENT**
 - **Système isolé** : aucun échange

Application : dans quel état sont chacun des systèmes suivants
(le liquide est l'élément considéré) ?



Qu'est-ce que la température?

La température est une propriété de tout corps en équilibre thermique et est une mesure de l'agitation des atomes ou molécules qui constitue le corps. On parle d'une variable d'état macroscopique

Elle se mesure avec des instruments appelés thermomètres.

On trouve deux échelles courantes de températures: les degrés Celsius T_C et les degrés Kelvin T_K

La relation entre les deux échelles est:

$$T_K = T_C + 273,15$$

Système ouvert



Possibilité d'échange de matière et d'énergie avec le milieu environnant

Système fermé



Possibilité d'échange d'énergie avec le milieu environnant, mais pas de matière.

Système isolé



Aucune possibilité d'échanges avec le milieu environnant.

La Température

- **Echelle Kelvin**

Le Kelvin est une **unité absolue** de température, il est défini à partir du **point triple** de l'eau tel que :

$$1K = \frac{1}{273.16} \times T_{triple}$$

Par convention, **on pose $\Delta T = \Delta K$** , et on peut alors relier facilement l'échelle Kelvin à l'échelle Celsius tel que :

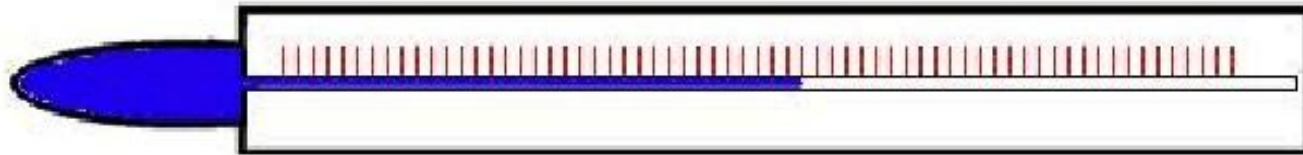
$$\mathbf{t(^{\circ}C) = T(K) - 273.16}$$

La température

- **Mesures et repérages des températures**

Le premier thermomètre fonctionnel a été inventé en 1654 par le Grand Duc de Toscane, Ferdinand II. Il s'agissait d'un thermomètre à dilatation.

Parmi les plus utilisés : mercure, alcool, toluène et pentane.



La formule des thermomètres à dilatation de liquide est :

$$V = V_0(1 + \alpha T)$$

Liquide	α ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Acetone	$1,324 \times 10^{-3}$
Benzène	$1,176 \times 10^{-3}$
Toluène	$1,028 \times 10^{-3}$

Modifier la température d'un corps

Si on fournit à un corps une certaine quantité de chaleur alors on peut observer une augmentation de sa température. Comment peut-on quantifier ce changement de température?

On a pu remarquer que le lien entre chaleur fournie et le changement de température s'exprimait comme:

$$\Delta Q = m c \Delta T$$

ΔQ est la quantité de chaleur en joule,

m est la masse du corps en kg,

c est la chaleur spécifique du corps en J/kgK

$\Delta T = (T_f - T_i)$ la température finale moins la température initiale.

La conservation de l'énergie

Ce qui s'échange entre les deux corps de l'expérience précédente est une certaine quantité de chaleur. La loi de la conservation de l'énergie nous donne:

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0$$

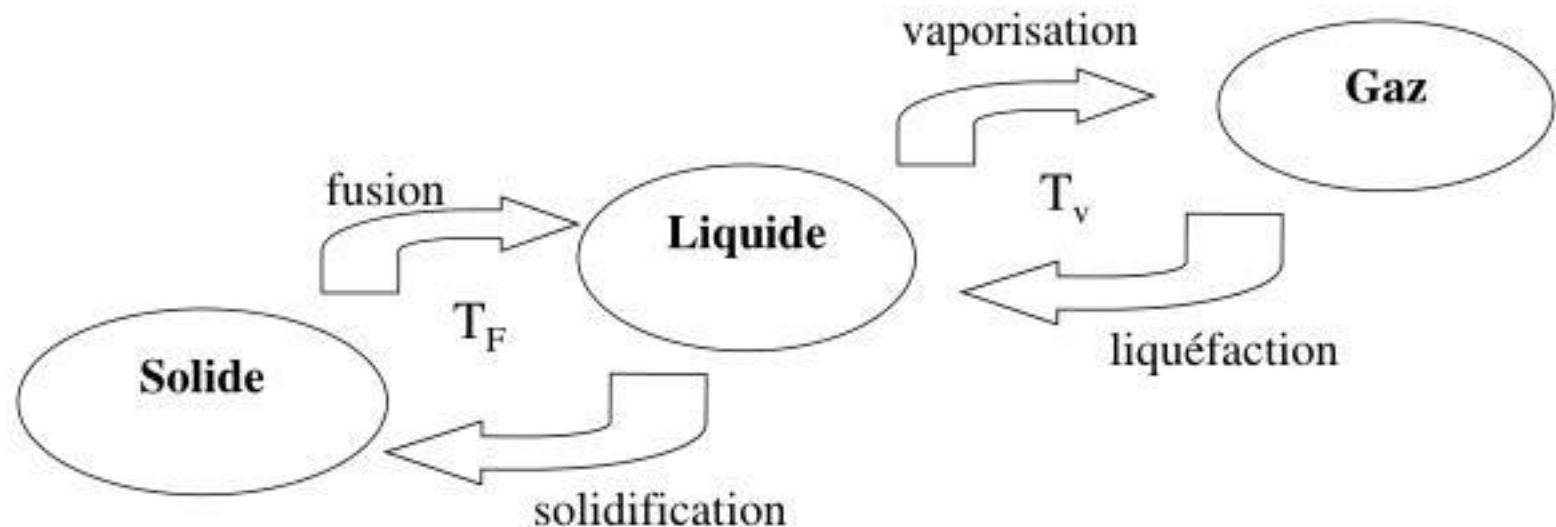
Cette relation nous permet de calculer la température finale T_f avec l'équation suivante:

$$m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) = 0$$

Modifier l'état d'un corps

Apporter ou retirer de l'énergie peut aussi faire changer d'état un corps.

Il existe 3 états de la matière: l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux. Les changements entre ces états se font à une température bien spécifique à chaque corps, appelées température de fusion T_F et température d'ébullition T_v



Types de transferts

Jusqu'à maintenant nous nous sommes intéressés à calculer les énergies en jeu lors des échanges lorsque les corps en présence arrivaient à un équilibre thermique, sans nous préoccuper des mécanismes de transfert de la chaleur.

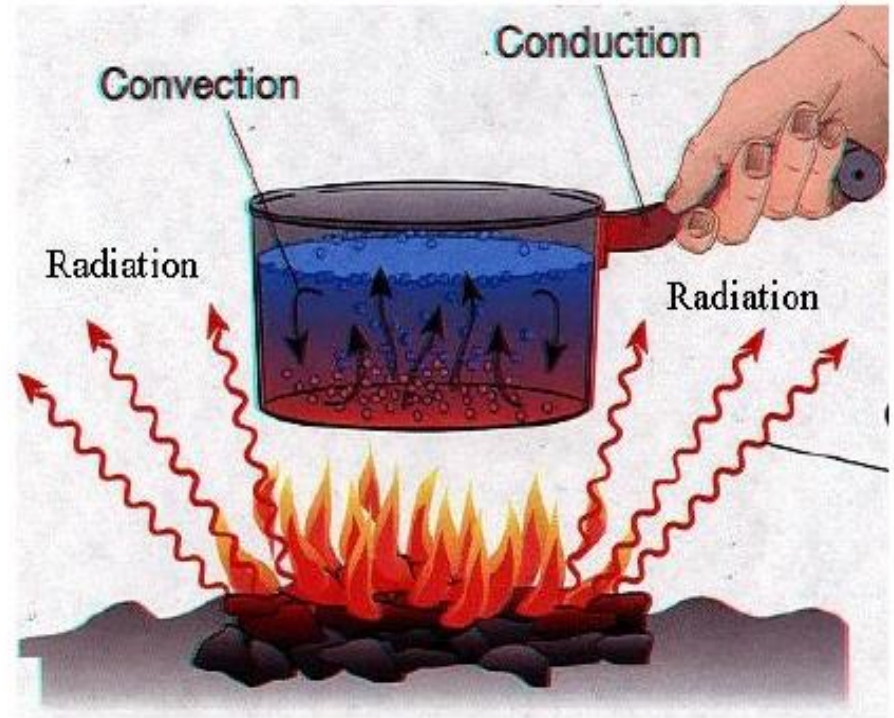
Ces mécanismes sont de plusieurs sortes

- Transferts par convection
- Transferts par rayonnement
- Transferts par conduction

Température et chaleur

- La chaleur peut se propager de 3 manières différentes :

- Par conduction
- Par convection
- Par rayonnement



- Un calorimètre est un système thermodynamique isolé, c'est-à-dire qu'il n'y a aucun échange d'énergie (ie de chaleur) avec l'extérieur.

- **Conduction** : *la conduction est définie comme un **transport de chaleur avec un support matériel et sans transport de matière**. Il y a donc transfert d'énergie cinétique d'une molécule à une autre.*
- **Convection** : *la convection est définie comme un transport de chaleur d'une partie d'un fluide vers une autre partie de ce même fluide. Il s'agit donc **d'un transfert avec support matériel et transport de matière**.*
- **Le rayonnement** : *Un corps chaud émet de l'énergie dans toutes les directions. Lorsque cette énergie rayonnante arrive à un autre corps, celle-ci peut être réfléchie, transmise à travers le corps ou absorbée par celui-ci (et transformée en chaleur).*

Conduction de la chaleur

- La **conductivité thermique** d'un matériau est sa **capacité à propager la chaleur**. C'est la quantité d'énergie qu'il faut fournir à 1m^2 de ce matériau pour élever sa température de 1K .
- Elle est notée λ et s'exprime en W/m/K .

Matériaux	λ (W/m/K)
Acier	46
Air	0.0262
Bois de chêne	0.16
Verre	1.2
Plomb	35
Ardoise	2.5
Paille	0.04

Applications : parmi les matériaux ci-contre lesquels sont les plus conducteurs de chaleurs ? Les plus résistants à la chaleur ?

Conduction de la chaleur

• Cas d'un mur

- On note φ la densité de flux thermique (exprimée en W/m^2), c'est-à-dire l'énergie perdue par m^2 de surface.
- **La loi de Fourier** définit le flux tel que :

$$\varphi = -\lambda \frac{dT}{dx}$$

- Le Flux thermique, noté Φ , est l'énergie perdu, et est défini tel que :

$$\Phi = -\lambda.S. \frac{dT}{dx}$$

intérieur

extérieur

T_i

T_e

λ



Conduction de la chaleur

- **Le flux thermique est constant** pendant la propagation de la chaleur dans un mur.
- La densité de flux thermique est donc donnée par :

$$\varphi = -\lambda \frac{T_e - T_i}{e} = \frac{T_i - T_e}{e / \lambda}$$

- Le flux thermique est lui donné par :

$$\Phi = -\lambda . S . \frac{T_e - T_i}{e} = S \frac{T_i - T_e}{e / \lambda}$$

- Ou $R_{th} = e / \lambda$ est appelé résistance thermique.

Convection

- Le transfert par convection correspond à **un transfert d'énergie entre un fluide et un solide**. *Pour faciliter l'étude, on ne s'intéressera ici qu'au phénomène de convection en régime permanent.*
- **Le flux thermique** correspondant à l'échange de chaleur entre le fluide et un solide (une paroi par ex.) est donnée en Watt par : $\Phi = h.S(T_s - T_f)$
ou h est un coefficient d'échange par convection
- On définit **la densité de flux thermique** (ie le flux par unité de surface) tel que :

$$\varphi = h(T_s - T_f)$$

Rayonnement

- Tout solide chauffé émet un rayonnement électromagnétique (ex : filament d'une ampoule).
- Ce rayonnement peut être :
 - Totalemment absorbé (Corps noir)
 - Partiellement absorbé (corps réfléchissant, semi-transparents)
 - Pas absorbé (corps parfaitement réfléchissant, totalement transparents)
- L'énergie absorbée est convertie en énergie interne (dU)
- Le spectre (*flux en fonction de la longueur d'onde*) dépend de la température de la surface du corps qui émet ce rayonnement.

Rayonnement

- A l'équilibre, l'aptitude à absorber un rayonnement est identique à son aptitude à émettre. Cette caractéristique est donnée par l'émissivité ε ($0 < \varepsilon < 1$)
- La densité de flux énergétique émise par un corps est donnée par la Loi de Stefan :

$$\varphi = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4$$

ou $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$

- $\varepsilon = 1$ pour un corps noir, $\varepsilon = 0$ pour un corps complètement transparent.

La dilatation linéique

La plupart des matériaux se dilatent lorsqu'ils sont soumis à des variations de température.

On peut étudier la dilatation d'un solide en fonction de la variation d'une dimension linéaire quelconque.

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T \text{ (mètres)}$$

ΔL = la variation de longueur en mètres

L_0 = la longueur initiale en mètres

ΔT = la variation de température (en kelvin ou °C)

α = le coefficient de dilatation linéique (en K^{-1})

La dilatation volumique

Pour les solides et les liquides, on peut étudier la variation de volume avec la loi suivante:

Dilatation volumique

$$\Delta V = \beta V_0 \Delta T \text{ (en mètres}^3\text{)}$$

ΔV = la variation de volume en m^3

V_0 = volume initial en m^3

ΔT = la variation de température (en Kelvin ou $^{\circ}C$)

β = le coefficient de dilatation volumique (en K^{-1})

La dilatation des solides

Selon les dimensions sur lesquelles se font la dilatation, on a :

- **Dilatation volumique :**

$$V = V_0(1 + kT)$$

- **Dilatation surfacique :**

$$S = S_0(1 + \sigma T)$$

- **Dilatation linéaire :**

$$l = l_0(1 + \lambda T)$$

où k , σ et λ sont respectivement les **coefficients de dilatation volumique, surfacique et linéaire** exprimé en K^{-1} (ou en $^{\circ}C^{-1}$).

Mesure de la chaleur : calorimétrie

- Formule de calorimétrie :

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

Q : chaleur thermique reçue par la substance chauffée ou refroidie. Unités : Joules

m : masse du corps. Unités : kg

ΔT : variation de température. Unités : °C

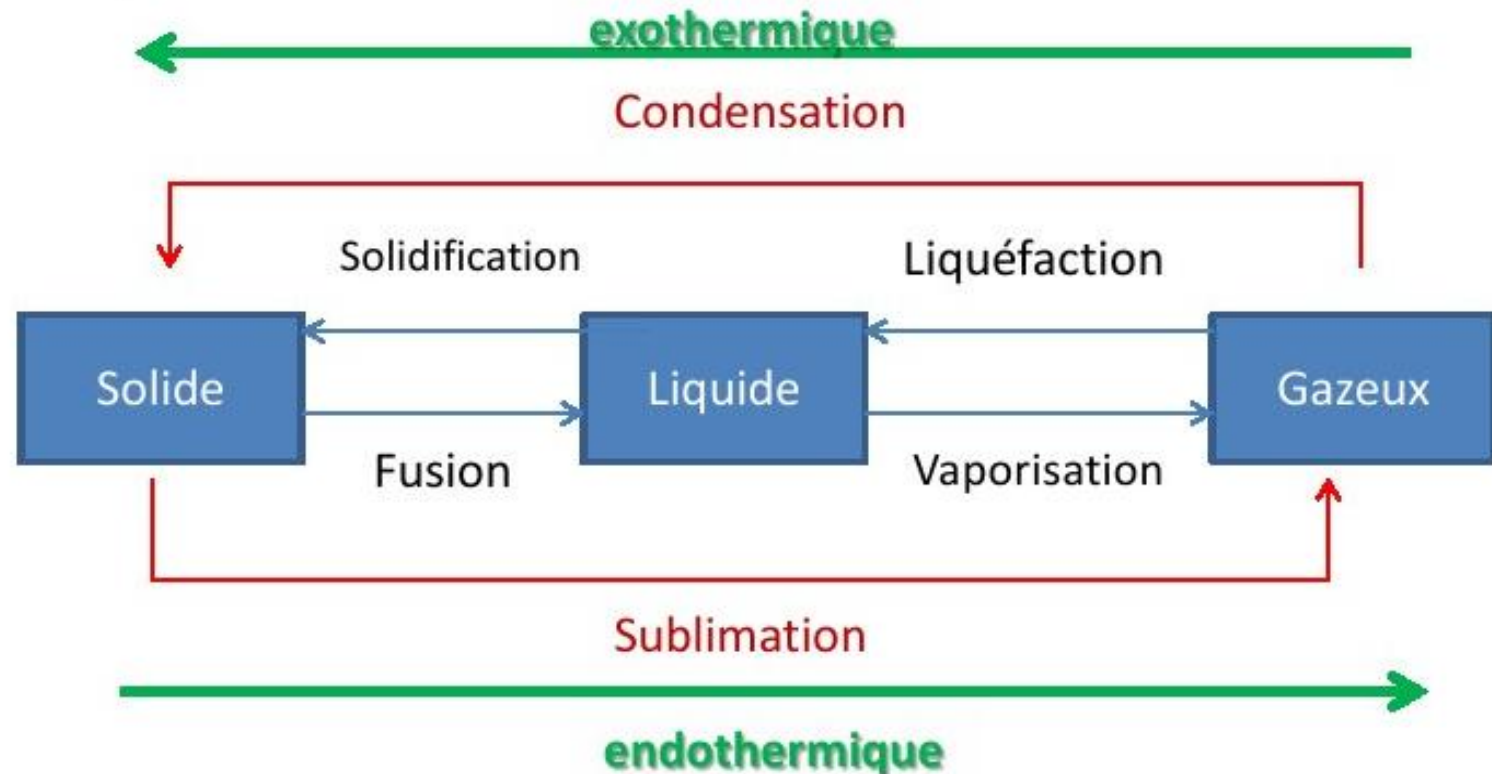
C : chaleur massique de la substance. Unités : J/kg/°C

Chaleur massique : quantité d'énergie qu'il faut fournir à 1kg d'un corps pour élever sa température de 1K sans modifier son état physique

Mesure de la chaleur : calorimétrie

- **Chaleur de changement d'état d'une substance**

Lorsqu'une substance change d'état, il y a toujours échange de chaleur avec le milieu extérieur même si aucun changement de température n'est observable.



- La température est la **grandeur physique** qui nous permet de connaître l'état énergétique d'un système.
- La chaleur est la **quantité d'énergie** d'un système.
- La formule de calorimétrie est donnée par :

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

- Dans le cas d'un **changement d'état**, la **quantité d'énergie nécessaire pour passer d'un état à un autre** est donnée par :

$$Q = c.m$$

Calorimétrie

- **Cas d'étude général :**

Energie échangée par le système 1 :

$$Q_1 = m_1 c_1 \Delta T = m_1 c_1 (T' - T_1)$$

Energie échangée par le système 2 :

$$Q_2 = m_2 c_2 \Delta T = m_2 c_2 (T' - T_2)$$

Dans le cas où il n'y a **pas d'échange de chaleur avec l'extérieur** (transformation adiabatique) :

$$Q_1 = Q_2$$

$$m_1 c_1 (T' - T_1) = m_2 c_2 (T' - T_2)$$

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 ($\sum e_{c,i}$) 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**

Calorimétrie

- Si $Q > 0$ le système a reçu de l'énergie
- Si $Q < 0$ le système a perdu de l'énergie
- **Chaleur massique d'un corps** : *quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1kg de ce corps pour que sa température augmente de 1 K. L'unité de la chaleur massique sera donc $J.kg^{-1}.K^{-1}$*

Corps	C ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
Eau liquide	$4.1855 \cdot 10^3$
Glace d'eau	$2.1 \cdot 10^3$
Vapeur d'eau	$1.9 \cdot 10^3$
Aluminium	$0.92 \cdot 10^3$
Fer	$0.75 \cdot 10^3$
Air	1000

2. CALORIMETRIE

2A Chaleur échangée sans changement d'état du système

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta$$

$\Delta\theta$ (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)

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

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

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

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

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

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

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

$$C = M \cdot c$$

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

$$Q = m \cdot L$$

$$L > 0 \text{ ou } < 0.$$

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

Tableaux de valeurs

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			

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.

Calorimétrie

La calorimétrie est la partie de la thermodynamique qui a pour objet la mesure des quantités de chaleur.

La capacité thermique massique

Les expériences précédentes viennent de montrer que :

$$Q \sim m$$

$$Q \sim \Delta T$$

On peut conclure que :

$$Q \sim m \cdot \Delta T$$

$$\Leftrightarrow \frac{Q}{m \cdot \Delta T} = c \text{ (constante)} (*)$$

La constante c est appelée *capacité thermique/calorifique massique*. Elle dépend de la matière qui reçoit/cède la chaleur et est exprimée en $\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$ (Joule par Kilogramme Kelvin).

La capacité thermique massique c représente la quantité de chaleur échangée par 1 kg de substance lors d'une variation de température de 1 K (ou de 1°C).

Finalement, la chaleur qu'il faut apporter à un corps de masse m et de capacité thermique c se calcule, en transformant l'équation (*), par la formule :

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

matière	$c\left(\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}\right)$
mercure	139
cuivre	389
fer	456
béton	800 à 1000
aluminium	900
air	1000
sodium	1256
huile d'olive	2000
pétrole	2093
eau	4186
glace	2060
hydrogène	14300

Capacités calorifiques massiques de quelques substances courantes

On remarque que l'eau a une capacité thermique massique particulièrement élevée. C'est la raison pour laquelle elle est couramment utilisée pour transporter la chaleur dans les installations de chauffage ou encore pour évacuer les grandes quantités de chaleur d'un moteur à explosion vers le radiateur.

Remarque : calorie et Calorie des anciennes unités d'énergie

Pour élever la température de 1 g d'eau de 1 °K, il faut qu'on lui apporte une énergie (chaleur) $Q = m \cdot c \cdot \Delta T = 0,001 \text{ kg} \cdot 4186 \text{ J/kgK} \cdot 1 \text{ K} = 4,186 \text{ J}$. Cette quantité d'énergie représente une ancienne unité de l'énergie, la *calorie* (avec K c en minuscule).

Une calorie est l'énergie qu'il faut fournir à 1 g d'eau afin d'élever sa température de 1 °K :
 $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$

La Calorie (avec un C majuscule), ou *grande calorie* correspond à 1000 calories, soit 4186 joules.

$$1 \text{ Cal} = 1000 \text{ cal} = 4186 \text{ J} = 4,186 \text{ kJ}$$

Signe de la chaleur

Par convention :

- Si un corps *reçoit* de la chaleur, la chaleur échangée par lui est une chaleur *positive* :
 $Q > 0$.
- Si un corps *cède* de la chaleur, la chaleur échangée par lui est une chaleur *négative* :
 $Q < 0$.

Exemple :

Pour élever la température de 1 g d'eau de 1 K, la chaleur reçue par l'eau vaut $Q = +4,186 \text{ J}$.

Si 1 g d'eau refroidit de 1 K, la chaleur cédée par l'eau vaut $Q = -4,186 \text{ J}$.

Calorimétrie

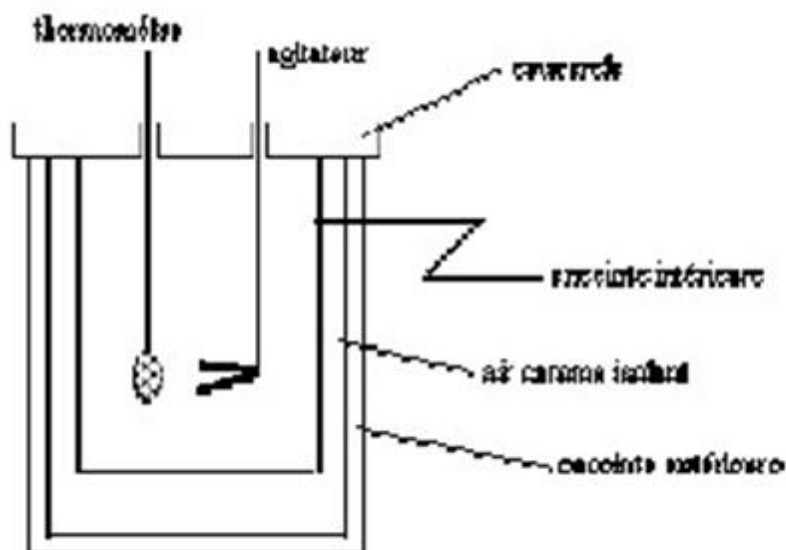
- Le calorimètre : c'est un instrument qui *supprime les pertes d'énergie avec le milieu extérieur*. Toute l'énergie présente avant la réaction doit se retrouver complètement à l'intérieur du calorimètre à la fin du transfert de chaleur.



Le calorimètre

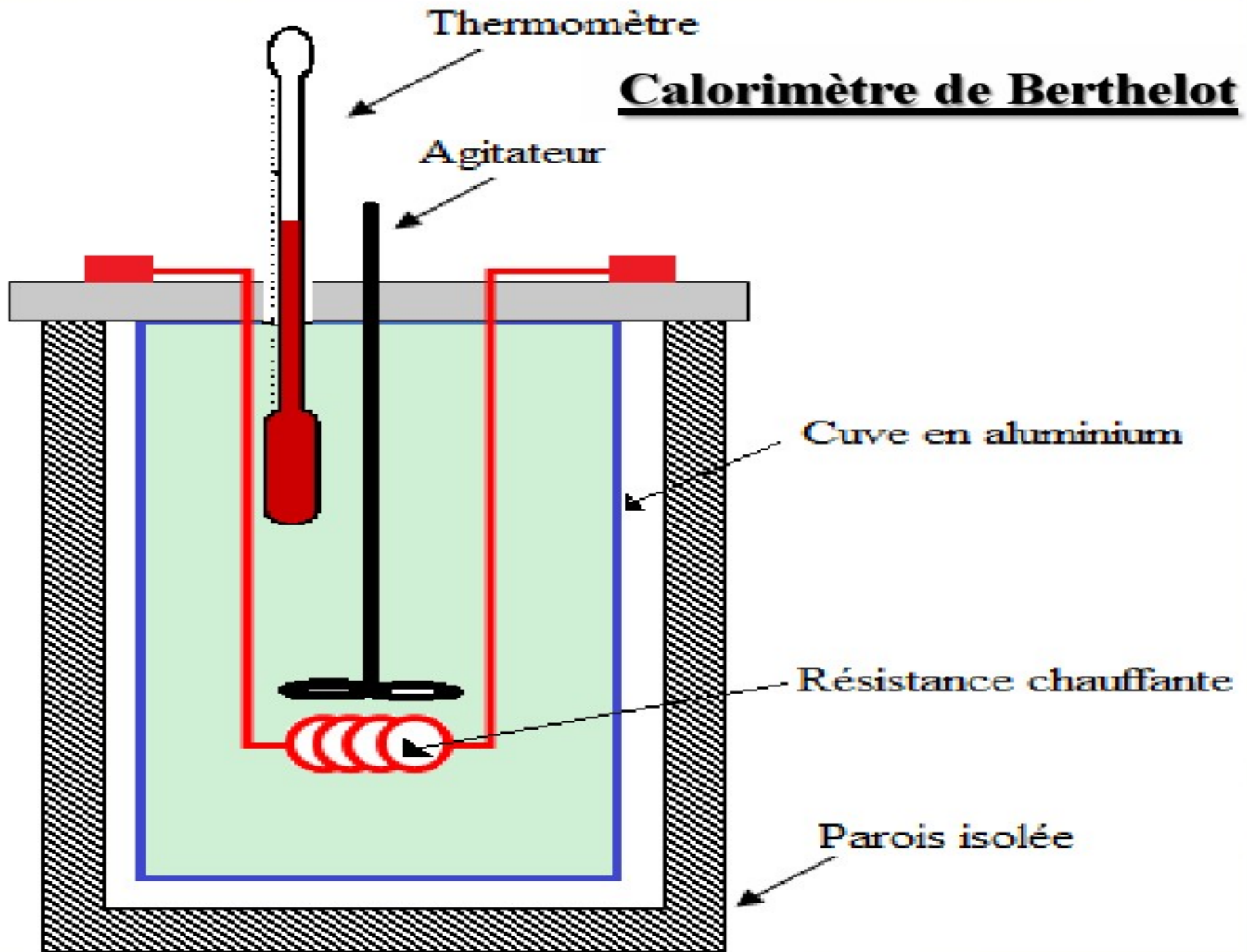
le calorimètre adiabatique de Berthelot.

Il existe plusieurs types de calorimètre (à résistance ...).



Un calorimètre est un dispositif destiné à mesurer les échanges de chaleur (calor = chaleur / mètre = mesure). Il isole thermiquement le système de l'extérieur, et est en général constitué d'un simple isolant, par exemple du polystyrène (bouteille thermos), ou mieux, de vide. Si le calorimètre est parfait, on peut supposer qu'il n'y a aucun transfert thermique avec l'extérieur : les transformations y sont adiabatiques. On y place un thermomètre pour suivre l'évolution de la température du système, et on suppose que la pression est toujours égale à la pression atmosphérique extérieure.

Calorimètre de Berthelot



❖ La calorimétrie :

C'est la partie de la thermodynamique qui a pour objet la mesure des quantités de chaleur. On utilise pour cela **un calorimètre**.

- **Le calorimètre** est un appareil destiné à mesurer les échanges de chaleur. Cet échange peut se produire entre plusieurs corps, mettre en jeu **des changements d'état** ou des **réactions chimiques**. Le calorimètre constitue un **système thermodynamique isolé**, ce qui implique qu'il n'y a pas d'échange de matière et d'énergie (travail ou chaleur) avec le milieu extérieur. Néanmoins, cela ne signifie pas qu'il n'y a pas des transferts de chaleur entre les différentes parties de l'ensemble calorimétrique (composés objets de l'étude, accessoires et paroi du calorimètre...).

- Un calorimètre est caractérisé par sa **capacité calorifique** (ou **capacité thermique**) « **C** » :

C'est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever sa température de 1 [°C] ou 1 [K]. Elle est exprimée en (J/K) ou en (cal/K)

- **Capacité thermique massique** (appelée aussi **chaleur massique** ou **chaleur spécifique**) « **c** » :

C'est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse d'un corps pour que sa température s'élève de 1 [°C] ou 1 [K]. Elle est exprimée en (J.Kg⁻¹.K⁻¹) ou en (cal.Kg⁻¹.K⁻¹)

$$C = m \cdot c$$

(**m**: masse du corps ; **C** : capacité calorifique et **c** : chaleur massique)

- **Valeur en eau du calorimètre (ou masse en eau) « μ » :**

C'est la masse d'eau qui prélève la même quantité de chaleur que le calorimètre et ses accessoires (thermomètre, agitateur...) quand elle subit la même variation de température.

$$\mu = \frac{C_{cal}}{c_{eau}}$$

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

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

❖ **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. $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

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

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.

❖ **Formules de la quantité de chaleur « Q »:**

- Lorsque l'échange de chaleur est dû à une variation de la température d'un corps :

$$Q = C . \Delta T \quad \text{ou bien} \quad Q = m . c . \Delta T$$

(**m** : masse du corps en [Kg]; **C** : capacité calorifique en [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ou $\text{cal} \cdot \text{K}^{-1}$] ;

c : chaleur massique en [$\text{J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ou $\text{cal} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] et $\Delta T = T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}}$ en [K ou $^{\circ}\text{C}$])

- Lorsque l'échange de chaleur est dû à un changement d'état physique :

$$Q = m . L$$

(**m**: masse du corps en [Kg]; **L** : chaleur latente en [J/Kg ou cal/Kg])

- **Chaleur latente « L » :**

C'est la chaleur absorbée ou dégagée qui accompagne un changement d'état du corps rapportée à la quantité de matière mise en jeu lors de cette transformation physique qui se fait à une température constante. (Exemple : **L_f** : chaleur latente de fusion, **L_v** : chaleur latente de vaporisation... etc)

DÉTERMINATION DE LA CAPACITÉ CALORIFIQUE DU CALORIMÈTRE

ET DES CHALEURS MASSIQUES D'UN LIQUIDE ET D'UN SOLIDE.

Rappel théorique :

- **La calorimétrie** repose sur un principe fondamental : principe de l'égalité des échanges thermiques (ce qui est perdu par un milieu est gagné par un autre milieu).
- **La chaleur** se transmet du corps qui a la température la plus élevée vers le corps qui a la température la plus basse. On dit que « la chaleur se transmet de la source chaude vers la source froide ». Elle se note « **Q** » et s'exprime en joule ou en calorie (**1 cal = 4,18 J**). Cette grandeur algébrique est positive quand le corps reçoit de la chaleur et négative quand il perd de la chaleur.

Les quantités de chaleur échangées sont calculées par les formules :

$Q = C \cdot \Delta T$ ou bien $Q = m \cdot c \cdot \Delta T$; lorsque l'échange de chaleur est dû à une variation de température.

$Q = m \cdot L$; lorsque l'échange de chaleur est dû à un changement d'état physique.

$$\left\{ \begin{array}{l} m : \text{masse du corps en [Kg]} ; \\ \Delta T = T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}} \text{ en [K ou } ^\circ\text{C]} \\ C : \text{capacité calorifique en [J.K}^{-1} \text{ ou cal.K}^{-1}] \\ c : \text{chaleur massique en [J.Kg}^{-1}\text{.K}^{-1} \text{ ou cal.Kg}^{-1}\text{.K}^{-1}] \\ L : \text{chaleur latente en [J.Kg}^{-1} \text{ ou cal.Kg}^{-1}] \end{array} \right.$$

- Une transformation est dite « **adiabatique** » quand le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur. Si le système est constitué de plusieurs sous-systèmes qui s'échangent mutuellement différentes quantités de chaleur $Q_1, Q_2, Q_3, \dots$ alors la conservation de la chaleur à l'intérieur du système s'énonce ainsi :

$$\Sigma Q_i = Q_1 + Q_2 + Q_3 + \dots = 0.$$

- Pour mesurer les échanges de chaleur, les capacités calorifiques et les chaleurs massiques on utilise un **calorimètre**. Ce dernier est comme une « bouteille thermos », ceci afin de diminuer les pertes thermiques. L'instrument devient alors presque un **calorimètre adiabatique**.

L'échange d'énergie thermique d'un calorimètre s'écrit : $Q_{\text{cal}} = C_{\text{cal}} \cdot (T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}}) = \mu \cdot c_{\text{eau}} \cdot (T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}})$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{\text{cal}} : \text{capacité calorifique du calorimètre en [J.K}^{-1} \text{ ou cal.K}^{-1}] \\ \mu : \text{valeur en eau du calorimètre en [Kg]} \\ c_{\text{eau}} : \text{chaleur massique de l'eau en [J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ ou cal.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}] \end{array} \right.$$

Si un calorimètre de capacité calorifique C_{cal} contient un corps de masse m_1 , de chaleur massique c_1 , à la température T_1 . On introduit dans ce calorimètre un deuxième corps de masse m_2 , de chaleur massique c_2 , à la température T_2 . Il s'établit donc, un équilibre thermique caractérisé par la température finale T_f .

S'il n'y a aucun changement d'état physique des corps présents dans le système, l'équation calorimétrique est de la forme :

$$Q_{\text{cal}} + Q_1 + Q_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad C_{\text{cal}} \cdot (T_f - T_1) + m_1 \cdot c_1 \cdot (T_f - T_1) + m_2 \cdot c_2 \cdot (T_f - T_2) = 0$$

Données théoriques :

Masse volumique de l'eau : $\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$

Chaleur massique de l'eau : $c_{\text{eau}} = 4,185 \text{ J.g}^{-1}\text{.K}^{-1}$

Chaleur massique de la glace : $c_{\text{glace}} = 2,090 \text{ J.g}^{-1}\text{.K}^{-1}$

Chaleur latente de fusion de la glace : $L_f = 334 \text{ J.g}^{-1} = 80 \text{ cal.g}^{-1}$

DÉTERMINATION DES ENTHALPIES DE NEUTRALISATION (ACIDE-BASE) ET DE DISSOLUTION D'UN SEL DANS L'EAU.

Rappel théorique :

Les transformations que subit la matière s'accompagnent d'un dégagement ou d'une absorption d'énergie. Une réaction qui dégage de la chaleur est appelée **réaction exothermique** et elle est dite **endothermique** si elle absorbe de la chaleur.

En se basant sur la théorie de la calorimétrie, on peut mesurer la quantité de chaleur « Q » dégagée ou absorbée lors d'une transformation ou une réaction chimique. Cette mesure, si elle est effectuée à **pression constante**, correspond aussi à l'**enthalpie de réaction** « ΔH » :

$$Q_p = \Delta H$$

- **Chaleur de neutralisation acide- base :**

La réaction de neutralisation entraîne une augmentation de température. Le dégagement de chaleur provient de la combinaison des ions H_3O^+ et des ions OH^- .

En mélangeant les deux solutions acide et base dans un calorimètre, on peut déterminer la quantité de chaleur dégagée lors de la réaction de neutralisation « $Q_{\text{neutralisation}}$ » en appliquant le principe de conservation de la chaleur dans un système adiabatique : $\Sigma Q_i = 0$

$$Q_{\text{cal}} + Q_{\text{acide}} + Q_{\text{base}} + Q_{\text{neutralisation}} = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_{\text{neutralisation}} = - (Q_{\text{cal}} + Q_{\text{acide}} + Q_{\text{base}})$$

- **Chaleur de dissolution :**

En se basant sur le principe de conservation de la chaleur appliqué aux systèmes adiabatiques, on peut mesurer l'énergie thermique associée à une dissolution d'un sel dans l'eau. L'énergie cédée par l'eau lors de la dissolution est égale à l'énergie absorbée par le sel en valeur absolue.

Si on considère que les capacités calorifiques des substances dissoutes peuvent être négligées, on peut écrire alors la quantité de chaleur de dissolution d'un sel dans l'eau « $Q_{\text{dissolution}}$ » selon l'équation :

$$Q_{\text{dissolution}} = - (m_{\text{eau}} \cdot c_{\text{eau}} + C_{\text{cal}}) \Delta T$$

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{\text{eau}} : \text{masse d'eau en [Kg]} \\ c_{\text{eau}} : \text{chaleur massique de l'eau en [J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ ou cal.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}] \\ C_{\text{cal}} : \text{capacité calorifique du calorimètre en [J.K}^{-1} \text{ ou cal.K}^{-1}] \\ \Delta T = T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}} : \text{variation de température de l'eau et du calorimètre en [K ou } ^\circ\text{C}] \end{array} \right.$$

Échange d'énergie dans un système isolé

- L'énergie absorbée par une transformation est égale à l'énergie fournie par le système
- L'énergie dégagée par une transformation est égale à l'énergie absorbée par le système.

Calorimétrie

- Méthode expérimentale qui permet de déterminer la variation d'enthalpie d'une réaction en calculant l'énergie absorbée ou dégagée par un système isolé.
- On utilise un calorimètre
 - Appareil isolé qui permet de prendre des mesures pour effectuer des calculs de calorimétrie.

Calorimètre

Calcul de l'énergie
absorbée ou dégagée
par le calorimètre

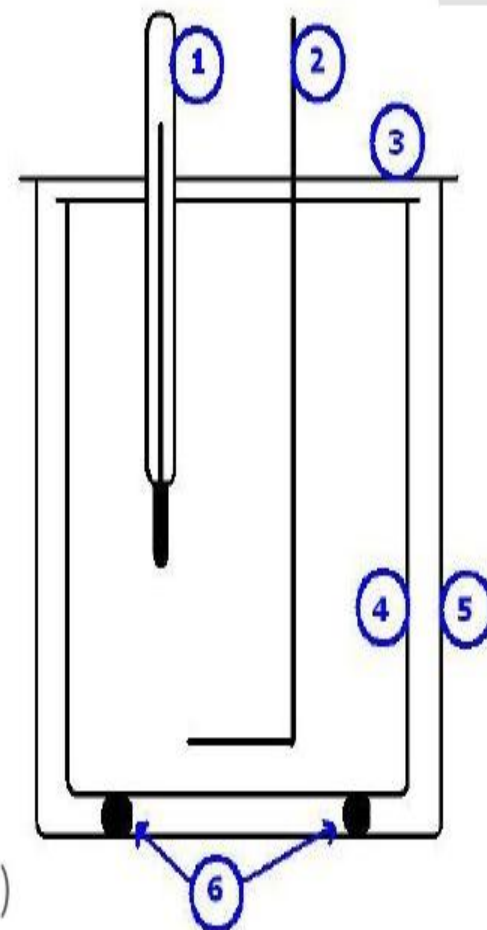
- La transformation se fait dans le réservoir du calorimètre.
- Le milieu (généralement de l'eau) fournit ou absorbe l'énergie absorbée ou dégagée par la réaction ce qui fait varier sa température.

• De là :

- $\Delta H_{\text{réaction}} = -Q_{\text{calorimètre}}$
- ΔH : la chaleur de la réaction

• Et :

- $Q_{\text{calorimètre}} = C_{\text{calorimètre}} \Delta T$
 - Attention aux unités (J ou kJ)
 - Q: la chaleur absorbée ou dégagée par le calorimètre en joule
 - C: capacité calorifique du calorimètre (J/°C)
 - ΔT : variation de température des composantes du calorimètre en °C.



Calorimètre

Calcul de l'énergie absorbée ou dégagée par le calorimètre

Exemple

- La combustion de 1 g de méthane (CH_4) entraîne une variation de température de $6,5^\circ\text{C}$ dans un calorimètre dont la capacité calorifique est de $7,676 \text{ KJ}/^\circ\text{C}$. Quelle est la chaleur molaire de combustion du méthane?

1. Calcul de l'énergie absorbée ou dégagée par le calorimètre

$$Q_{\text{calorimètre}} = C_{\text{calorimètre}} \Delta T$$

$$= 7,676 \text{ KJ}/^\circ\text{C} \times 6,5^\circ\text{C} = 49,89 \text{ KJ}$$

2. Détermination de la chaleur de réaction

$$\Delta H_{\text{réaction}} = -Q_{\text{calorimètre}} = -49,89 \text{ KJ}$$

3. Calcul du nombre de moles ($n = m/M$)

$$n = 1/16,05 = 0.0623 \text{ mol, donc}$$

4. Calcul de la chaleur molaire

$$0.0623 \longrightarrow -49,89 \text{ KJ}$$

$$1 \text{ mol} \longrightarrow x$$

$$X = -801 \text{ KJ/mol.}$$

Calorimètre

La chaleur de réaction
en solution aqueuse

- Souvent, on utilise des calorimètre en polystyrène pour les réactions.
- Le polystyrène ne participe pratiquement pas aux transferts de chaleur.
- La capacité thermique de ce type de calorimètre devient alors celle de ce qu'on utilise comme milieu.
- Comme c'est généralement de l'eau :

$$Q_{\text{calorimètre}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \Delta T_{\text{eau}}$$

- m: masse de l'eau en g
- C: capacité thermique massique de l'eau = 4,19 J/ g °C
- ΔT : la variation de la température de l'eau



La calorimétrie

Réactions fréquentes

- On se sert souvent de la calorimétrie pour calculer certaines énergie absorbées ou dégagées :
- Chaleur molaire de dissolution
 - Quantité d'énergie absorbée ou dégagée lors de la dissolution d'une mole de soluté dans un solvant
- Chaleur molaire de neutralisation acidobasique
 - Quantité d'énergie absorbée ou dégagée lors de la neutralisation d'une mole d'acide ou d'une mole de base

La calorimétrie

Calcul de la chaleur molaire de dissolution

- Exemple
- Dans un calorimètre contenant 150 ml d'eau, vous effectuez la dissolution de 4,8 g d'hydroxyde de lithium. Vous constatez que la température de l'eau passe de 25 °C à 37 °C. Quelle est la chaleur molaire de dissolution de l'hydroxyde de lithium?
- 1. Calcul de l'énergie absorbée ou dégagée par la calorimètre
- $Q_{\text{calorimètre}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \Delta T_{\text{eau}}$
- $= 150 \text{ g} \times 4,19 \text{ J/g}^{\circ}\text{C} \times 12^{\circ}\text{C} = 7542 \text{ J}$
- 2. Détermination de la chaleur de la réaction
- $\Delta H_{\text{réaction}} = -Q_{\text{calorimètre}} = -7542 \text{ J}$
- 3. Calcul du nombre de moles ($n = m/M$)
- $n = 4,8 \text{ g} / 23,95 = 0,2 \text{ mol}$
- 4. Calcul de la chaleur molaire
- $0,2 \longrightarrow -7542 \text{ J}$
- $1 \longrightarrow X$
- $X = -37710 \text{ J}$
- L'équation thermique s'écrit comme suite:
- $\text{LiOH} \longrightarrow \text{LiOH} + 37,7 \text{ KJ}$, avec $\Delta H = -37,7 \text{ kJ}$

Calorimètre

Calcule de la chaleur molaire de neutralisation acido-basique

- Exemple
- Dans un calorimètre, vous neutralisez complètement 75 ml d'une solution d'hydroxyde de potassium à 0.5 mol/L avec 75 ml d'une solution acide fluorhydrique à 0.5 mol/L. Vous constatez alors que la température augmente de 5 °C. Quelle est la chaleur molaire de la base?
- 1. Calcul de l'énergie absorbée ou dégagée par le calorimètre
- $Q_{\text{calorimètre}} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \Delta T_{\text{eau}}$
- $= 150 \times 4,19 \times 5 = 3142,5 \text{ J}$
- 2. Détermination de la chaleur de la réaction
- $\Delta H_{\text{réaction}} = -Q_{\text{calorimètre}} = -3142,5 \text{ J}$
- 3. Calcul du nombre de moles
- $C = n/v$ d'où $n = C \times v = 0.5 \text{ mol/L} \times 0.075 \text{ L} = 0.0375 \text{ mol}$
- 4. Calcul de la chaleur molaire
- $0.0375 \text{ mol} \longrightarrow 3142,5 \text{ J}$
- $1 \text{ mol} \longrightarrow x = -83800 \text{ J} = -83,8 \text{ KJ}$
- La chaleur molaire de neutralisation de KOH est de $-83,8 \text{ KJ}$

TP de Calorimétrie

Objectifs :

- Se familiariser avec le matériel calorimétrique
- Mesurer les grandeurs usuelles en calorimétrie

Définitions

Si on met un corps chaud au contact d'un corps froid, il se produit un transfert thermique ; ce transfert s'arrête quand l'équilibre est atteint. Dans ce cas, la quantité de chaleur prise par le corps froid au corps chaud est égale à celle cédée par le corps chaud au corps froid. Si on opère à $P_{ext} = Cte$, la variation d'enthalpie du système constitué par les deux corps est nulle (en l'absence de pertes thermiques).

Quand la température d'un corps passe de T à $T + dT$, à pression constante, sa variation d'enthalpie est

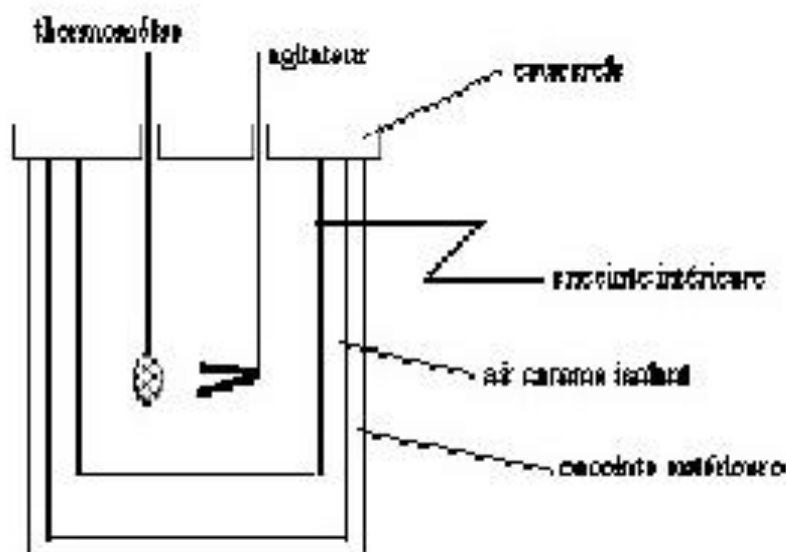
$$dH = m.c.dT = \delta Q$$

c étant sa capacité thermique massique à pression constante et δQ étant le transfert thermique (ou la quantité de chaleur) échangée avec l'extérieur. Si $c = Cte$,

$$\Delta H = mc.(T_2 - T_1)$$

Le calorimètre

Il existe plusieurs types de calorimètre (à résistance ...). Celui utilisé dans le TP sera le calorimètre adiabatique de Berthelot.



Un calorimètre est un dispositif destiné à mesurer les échanges de chaleur (calor = chaleur / mètre = mesure). Il isole thermiquement le système de l'extérieur, et est en général constitué d'un simple isolant, par exemple du polystyrène (bouteille thermos), ou mieux, de vide. Si le calorimètre est parfait, on peut supposer qu'il n'y a aucun transfert thermique avec l'extérieur : les transformations y sont adiabatiques. On y place un thermomètre pour suivre l'évolution de la température du système, et on suppose que la pression est toujours égale à la pression atmosphérique extérieure.

En tant que solide, le calorimètre est capable de capter et de stocker de l'énergie. On appellera μ la valeur en eau du calorimètre. La capacité thermique du calorimètre est donc $C_{\text{calorimètre}} = \mu c_e$, avec $c_e = 4.18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$, la capacité thermique massique de l'eau.

Détermination de la valeur en eau du calorimètre

1) Principe

Un conducteur métallique de résistance R est immergé dans un liquide de masse m et de capacité thermique massique c_{liquide} . L'ensemble est placé dans un calorimètre de capacité thermique $C_{\text{calorimètre}}$. Lorsque le conducteur, sous la tension continue U , est parcouru par le courant d'intensité I pendant l'intervalle de temps Δt , il cède le transfert thermique :

$$Q = U.I.\Delta t = R I^2 \Delta t = \frac{U^2}{R} \Delta t$$

Détermination de la capacité thermique massique d'un solide

On dispose plusieurs types de solides : du duralumin, du laiton, du teflon et du plexiglas. Pour mesurer la capacité calorifique de ces solides, on adopte une méthode semblable à celle utilisée dans la partie précédente.

Chaque groupe travaillera avec un solide. Mon groupe travaille avec

1° Manipulation

- Mettre $m_{\text{eau}} = 400 \text{ g}$ d'eau dans le vase calorimétrique.
- Mesurer la masse de 3 ou 4 morceaux du solide que vous devez étudier :
 $m_{\text{solide}} = \dots\dots\dots$
- Placer les morceaux de solide dans l'eau. Veiller à ce qu'ils soient complètement immergés.
- Mettre en place le thermomètre, bien agiter pendant 15 s, puis lire la température sur le thermomètre.
- Mesurer la résistance du conducteur ohmique chauffant avec un ohmmètre.

- Immerger le conducteur ohmique chauffant.
- Vérifier que la totalité du solide est immergée.
- Brancher directement le conducteur chauffant sur les bornes 0 et 12 V continue de l'alimentation, on commandera l'alimentation avec l'interrupteur général situé derrière l'appareil. Déclencher le chronomètre et mettre en route l'alimentation pendant 10 minutes, en agitant de temps en temps l'eau. Toutes les 2 minutes, bien agiter le liquide pendant 15 s pour être sûr de l'homogénéité de la température et mesurer de nouveau la température. Arrêter l'alimentation au bout de 10 minutes.

t (min)	0	2	4	6	8	10
Δt (s)						
θ (°C)						
ΔT (K)						

2° Exploitation

- Tracer la courbe qui représente l'évolution de ΔT en fonction de Δt .

La capacité thermique de l'eau est $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$.

- Déterminer la capacité thermique du solide étudié.
- Comparer à la valeur indiquée dans la littérature à pression atmosphérique et 0°C et conclure sur la précision de la mesure.

Solide	Duralium	Laiton	Plexiglas	Teflon
Capacité thermique massique ($\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	0,945	0,377	1,47	1,00