

PARTIE I : THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

CHAPITRE I : Température et Chaleur.

1. NOTION DE CHALEUR

1^{er} cas : Prenons un nageur (température interne $T=37^{\circ}\text{C}$) qui nage dans la mer (20°C). Il a une sensation de froid. Il perd donc de la chaleur que l'on notera par exemple Q . Pourtant : sa température est restée à 37°C . Il a donc cédé de la chaleur Q sans se refroidir : chaleur et température sont donc deux "concepts" différents : $Q \neq T$

2^{ème} cas : On se promène et la température extérieure est de 20°C , on s'y sent bien...alors que dans l'eau de mer précédente (même température) on avait froid.étrange non ?

3^{ème} cas : il fait beau, on se promène toujours 20°C ...on se sent toujours très bien...puis le vent se met à souffler à 30 km/h ... on a un peu plus froid (sensation de 17°C extérieur) alors que le thermomètre indique toujours 20°Cbizarre.

Interprétation : Notre sensation de froid ne dépend pas uniquement de la température de notre corps ou de notre environnement, mais également de la *chaleur* (notion floue pour le moment) que l'on perd.

Dans le **1^{er} cas** l'eau évacuait beaucoup de chaleur de notre corps (l'eau est conductrice de chaleur) : on perdait donc beaucoup de chaleur alors que notre température interne restait sensiblement constante.mais on avait froid. Température et chaleur sont donc 2 notions différentes.

Dans le **2^{ème} cas** on perdait moins de chaleur que dans l'eau (car l'air immobile est un bon isolant thermique) et on se sentait donc bien alors que la température était identique à celle de la mer.

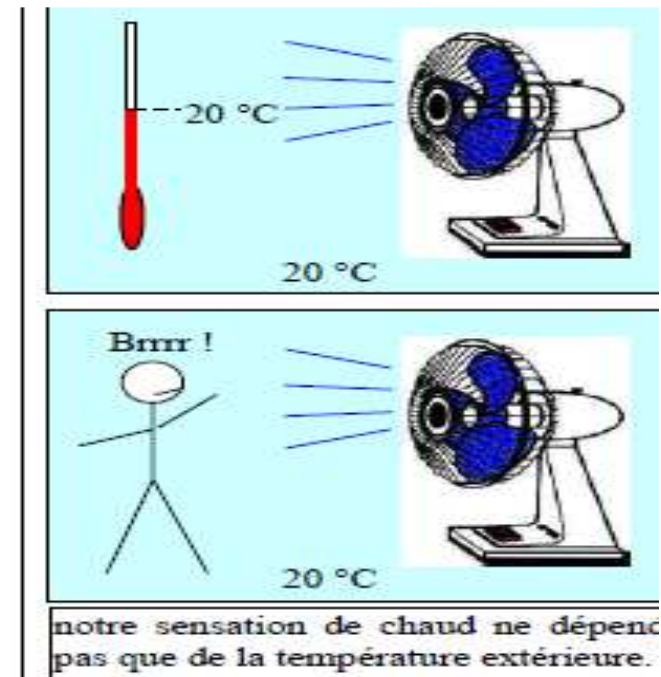
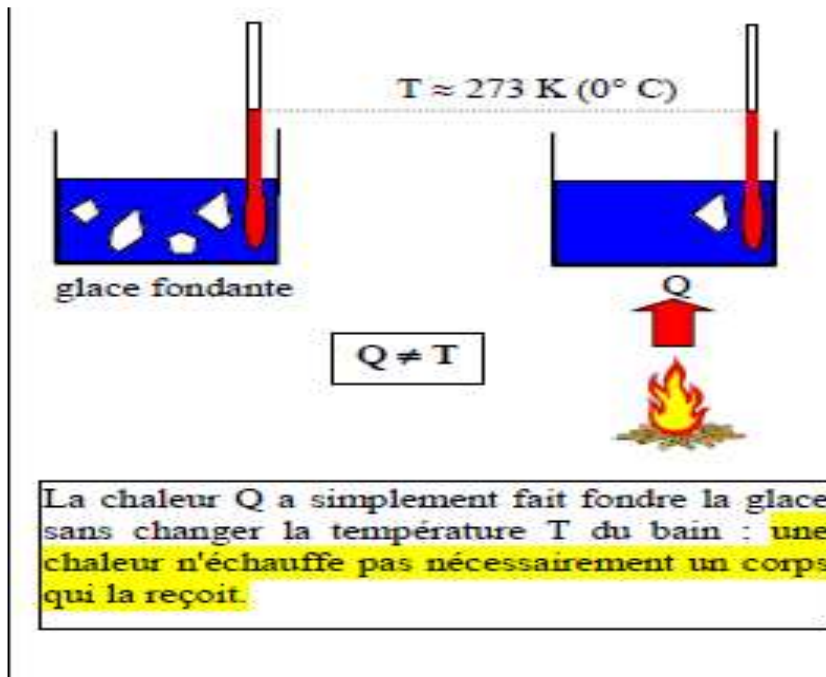
Dans le **3^{ième} cas** le vent évacuait de la chaleur de notre corps. ... (on compte une sensation de froid de -1°C pour 10 km/h de vent) et on avait donc un peu plus froid, il s'agissait d'un cas intermédiaire entre le 1^{er} et le 2^{ième} cas. Si l'on avait eu un gros manteau, on aurait perdu beaucoup moins de chaleur et on aurait eu trop chaud.....

On doit évacuer de la chaleur pour pouvoir se maintenir à 37°C ...

Conclusion : La température n'est pas synonyme de chaleur, même si ces 2 notions sont liées.

Expérience : Mettons un morceau de métal chaud dans un bain d'eau / glace ($T = 0^{\circ}\text{C}$). Le métal s'est refroidi (il a donc cédé Q) mais la température du bain (qui a reçu Q) reste à 0°C . Q cédée par le métal a simplement fait fondre un peu plus de glace. Ce n'est pas parce qu'un corps (**ici** le bain) reçoit de la chaleur que sa température augmente, de même ce n'est pas parce que le nageur perdait de la chaleur que sa température diminuait.

Chaleur et température sont vraiment 2 grandeurs différentes.

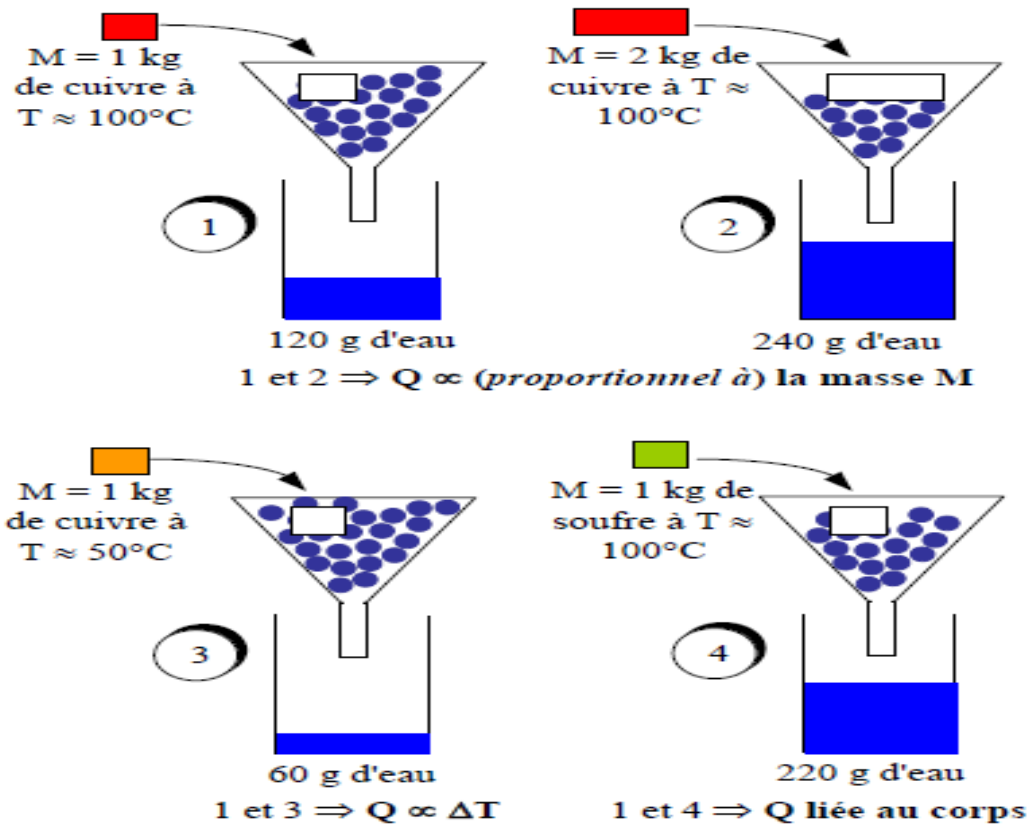


2. CHALEUR = GRANDEUR PHYSIQUE(donc mesurable)

Nous avons vu, dans l'expérience précédente, que la chaleur faisait fondre la glace, sans pour autant augmenter la température du bain. Cette notion de chaleur (on dit aussi "quantité de chaleur") est un peu floue mais on peut imaginer une expérience qui nous permet de mesurer la *quantité de chaleur* qu'absorbe la glace (et donc celle que dégage un corps). Cela donne alors un sens plus concret à cette notion de *chaleur*.

Prenons un entonnoir rempli de glace pilée (glace fondante 0°C) et réalisons 4 expériences :

On considérera que la quantité de chaleur Q cédée par le corps solide (cuivre ou soufre) est proportionnelle à la quantité d'eau récupérée.



Synthèse : **chaleur d'échauffement** :

$$Q = M \cdot C \cdot \Delta T$$

Units: Q (Kcal), M (Kg), C (Kcal.Kg⁻¹.K⁻¹), ΔT (K)

¹ Ces 4 expériences sont menées sans transformation chimique et sans changement de phase du corps plongé dans la glace, ce qui implique (on en parlera ultérieurement) que la chaleur cédée par le corps modifie inexorablement sa température (ce qui n'était pas le cas du nageur où les aliments qu'il avait ingérés lui permettait de conserver sa température constante grâce aux transformations chimiques menées dans son estomac).

On constate alors que dans le cas particulier¹ d'un échauffement (ou refroidissement) :

1. Q est proportionnel à M : $Q = k_1 \times M$
2. Q est proportionnel à ΔT (différence entre la température initiale et la température finale du cuivre) : $Q = k_2 \times \Delta T$
3. Q dépend de la nature du corps.

Cela se résume par la relation $Q = M \cdot C \cdot \Delta T$ qui définit la "chaleur massique C ou " capacité calorifique massique C "
 $C = Q/(M \cdot \Delta T)$ du corps correspond à la faculté qu'à le corps de céder de la chaleur Q pour un refroidissement ΔT donné.

Un corps qui possède C petit se refroidit beaucoup pour céder Q .

Un corps qui possède C élevé se refroidit peu en cédant la chaleur d'échauffement Q .

Dans les expériences 1 et 4 ci-dessus, le soufre et le cuivre de même masse portés à 100°C puis refroidis à 0°C cèdent 2 quantités de chaleur différentes (évaluées par la quantité d'eau que cela a créé).

On a donc $Q_{\text{soufre}} > Q_{\text{cuivre}}$ donc $M \cdot C_{\text{soufre}} \Delta T > M \cdot C_{\text{cuivre}} \Delta T$
donc $C_{\text{soufre}} > C_{\text{cuivre}}$

Pour donner une unité à C et comparer les différents corps, on définit :

$Q = 1$ kcal pour échauffer 1 kg d'eau de $14,5^\circ\text{C}$ à $15,5^\circ\text{C}$ sous pression de 1013 mbars.

La chaleur est donc définie par une unité, la "calorie". On verra au paragraphe suivant qu'il s'agira en fait d'une énergie, elle sera donc exprimée ultérieurement en joules (symbole J).

Remarque importante : un corps n'a pas une quantité de chaleur déterminée (contrairement à la température). Il perd ou gagne de la chaleur (ou "quantité de chaleur") en fonction des corps avec lesquels il entre en contact et en fonction du type *d'expérience* menée (on dira plutôt "*transformation*"). On dira que la **chaleur** Q n'est **pas une** "fonction d'état".

Exercice 1.

Calculez la quantité de chaleur Q nécessaire pour commencer à faire bouillir 1 L d'eau initialement à 10°C . On donne la valeur moyenne de la capacité calorifique massique de l'eau : $C \approx 1 \text{ kcal kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et la masse volumique moyenne de l'eau $\mu \approx 1 \text{ kg/dm}^3$ ($1\text{L} = 1\text{dm}^3$)

3. CHALEUR = ENERGIE Tapez une équation ici.

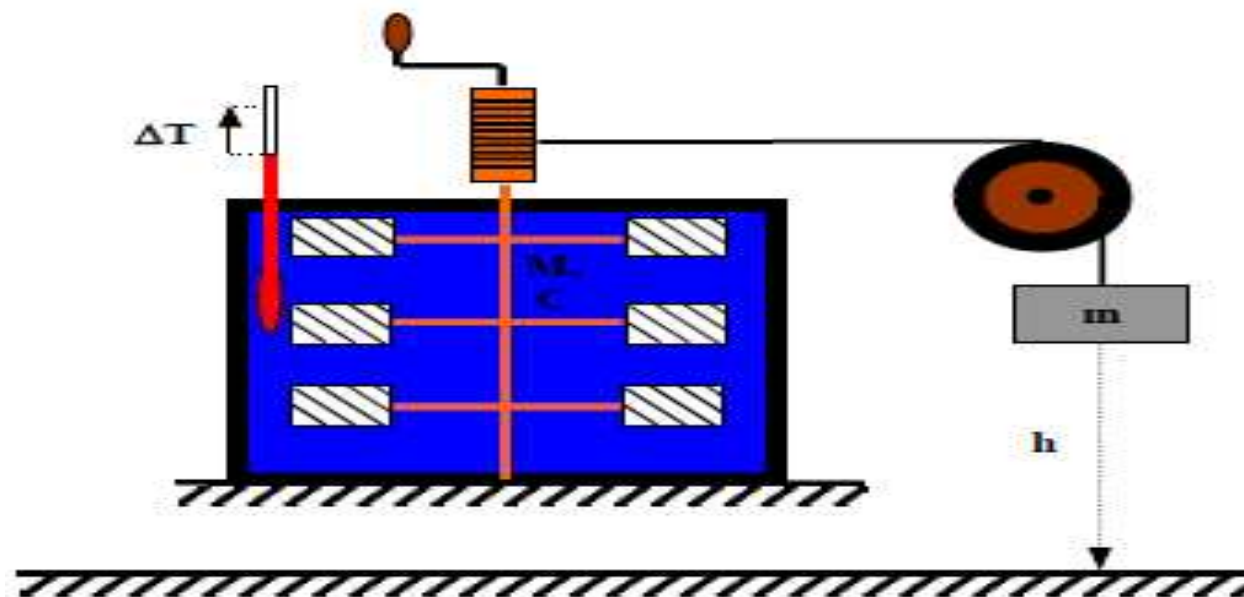
Si on remue de l'eau avec une grosse cuillère, alors la température de l'eau va augmenter de ΔT (frottement de la cuillère contre les molécules d'eau).

Joule en 1850 a eu l'idée de comparer l'élévation de température ΔT à l'énergie mécanique dépensée pour obtenir ΔT .

Pour cela il a fixé les cuillères en bois (des pales en fait) à l'axe d'une poulie entraînée par une masse : la masse qui tombe libère son énergie potentielle (travail mécanique $m.g.h$) et provoque une élévation de température ΔT de l'eau du bac.

Cette élévation ΔT de température est provoquée cette fois-ci par une énergie mécanique (travail des forces de frottement) et non plus directement par un apport de chaleur comme dans les exemples précédents.

Expérience de Joule (1850) :



$$\left. \begin{array}{l} W = mgh \quad [J] \\ Q = M.C.\Delta T \quad [cal] \end{array} \right\} \text{ même } \Delta T \Rightarrow W \text{ et } Q \text{ ont les mêmes effets}$$

Q et W sont de même nature \Rightarrow on leur donne la même unité : le joule. Il faut alors convertir Q en Joule grâce à la constante de conversion J :

$$Q = W \Leftrightarrow M.C.\Delta T \times J = mgh \Leftrightarrow J = mgh/(M.C.\Delta T).$$

L'expérience montre que $J \approx 4180 \text{ J/kcal}$

$$\Rightarrow Q = 4180 \times M.C.\Delta T \text{ joules} = M.C'.\Delta T \text{ joules avec } C' \text{ en } [J.kg^{-1}.K^{-1}]$$

On a donc, si on change les unités :

$$\begin{array}{ccc} \boxed{Q = MJC.\Delta T} & \text{ou} & \boxed{Q = M.C.\Delta T} \\ \begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ [J] \quad [kg] \quad [cal.kg^{-1}.K^{-1}] \quad [K] \end{array} & & \begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ [J] \quad [kg] \quad [J.kg^{-1}.K^{-1}] \quad [K] \end{array} \end{array}$$

On a fixé comme *définition* de J : $J \triangleq 4180 \text{ J/kcal}$ entre $14,5^\circ\text{C}$ et $15,5^\circ\text{C}$

Chaleur et travail (énergie mécanique) provoquent donc le même effet apparent (augmentation de température ΔT). On considère donc que la chaleur est également une énergie qu'on appelle alors "énergie thermique". Dans ce cas on préfère donner à la chaleur Q la même unité que le travail : le joule [J].

Puisque la chaleur est finalement une forme d'énergie, il faut convertir les calories en joules :

La relation $Q_{\text{calories}} = M.C.\Delta T$ devient $Q_{\text{Joules}} = M.J.C.\Delta T$ avec J la constante de conversion cal \rightarrow Joule.

L'expérience de Joule permet de trouver J : le travail des forces de frottement est égal à $m.g.h$ et provoque l'échauffement de ΔT .

Or, pour échauffer de ΔT l'eau, il faudrait apporter

$$\text{la chaleur } Q = M.C.\Delta T \times J.$$

L'échauffement dû au travail est le même si $Q = W$, c'est-à-dire

$$\text{si } M.C.\Delta T \times J = m.g.h.$$

On en déduit la valeur de la constante de conversion

$$J = m.g.h / (M.C.\Delta T).$$

L'expérience nous montre que $J \approx 4180 \text{ J/kcal}$ soit **$1\text{cal} \approx 4,18 \text{ J}$**

Pour pouvoir comparer facilement les corps entre eux on a tout simplement posé :

$$\mathbf{J = (\text{égale par définition}) } 4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

et cette valeur a été calculée pour échauffer de l'eau de 14,5°C à 15,5°C.

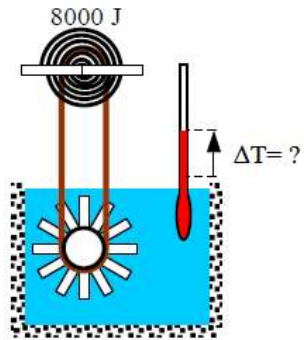
Remarques :

- $C = 4185,5 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour l'eau à 25 °C \rightarrow il faut 4185,5J pour échauffer 1 litre (1kg) d'eau de 25°C à 26 °C
- $C = \text{capacité calorifique massique}$ ou *chaleur massique* du corps considéré à 25 °C

- MxC = *capacité calorifique* ou *capacité thermique* (en J/K)
- La *chaleur* représente à l'échelle humaine un gain ou une perte d'énergie thermique.
- La température représente à l'échelle humaine la moyenne statistique de la vitesse d'agitation des molécules ou atomes d'un corps.

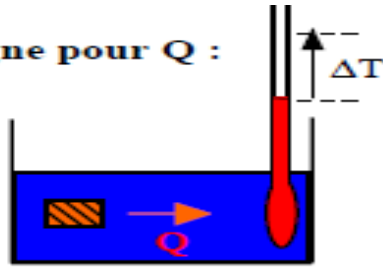
Exercice 2.

Un ressort spiral est compressé ("remonté") à l'aide d'une clé de jouet. De cette manière il emmagasine une énergie de 8000 J. Ce ressort sert à entraîner les pales d'une hélice qui remue 1 L d'eau liquide. Quel va être l'échauffement (augmentation de température) de l'eau après détente totale du ressort ?



4. SIGNE DE LA CHALEUR Q ET DE L'ENERGIE INTERNE U

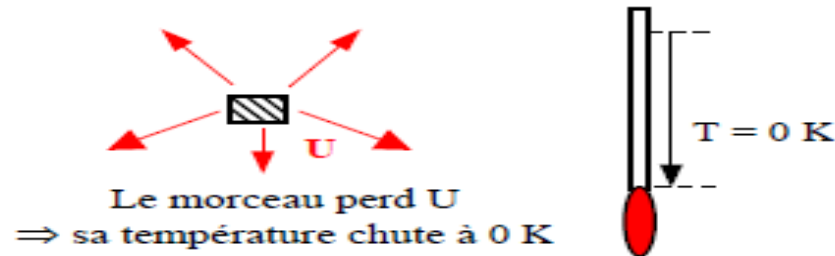
il existe un signe pour Q :



Q perdue par le morceau = - 3 kJ
 $\Rightarrow Q$ reçue par l'eau = + 3 kJ

remarque : la chaleur Q va naturellement (on dit "spontanément" en thermodynamique) du corps le plus chaud au corps le plus froid : le morceau est initialement à une température $>$ température de l'eau.

Question : quelle chaleur Q peut perdre un corps au maximum ? **réponse :** U : l'énergie interne.



- "énergie interne" = énergie totale que peut fournir un corps à son extérieur (en conservant sa masse).
- ΔU = variation d'énergie interne = Q si le corps n'a cédé ou absorbé de l'énergie que sous forme de chaleur.

En thermodynamique, la chaleur reçue par un système (corps ou ensemble de corps isolés par la pensée du milieu environnant) sera comptée positivement, une chaleur cédée sera comptée négativement.

Ainsi si le corps reçoit $Q = 3\text{kJ}$, alors sa température pourra s'élever de $\Delta T = Q/(MC) > 0$, c'est-à-dire $T_{\text{finale}} > T_{\text{initiale}}$. Si le corps considéré est 1 L d'eau, il se sera échauffé de $\Delta T =$

$$\frac{Q}{M.C_{\text{eau}}} = \frac{3.10^3}{1 \times 4185,5} \approx 0,7 \text{ K.}$$

Remarquer que, jusqu'à présent, la perte ou le gain de chaleur par un corps n'est possible que si le corps peut se refroidir ou se réchauffer, c'est-à-dire par exemple si on le met en contact avec un corps plus froid ou plus chaud (on verra ultérieurement que cette condition pourra être levée grâce au *changement de phase*).

On appelle "énergie interne" U l'énergie thermique totale que peut fournir un corps immobile (absence d'énergie potentielle et d'énergie cinétique macroscopique) sans qu'il se désagrège ⁽²⁾ ou sans perdre de matière, c'est à dire ne perdant d'énergie que sous forme de chaleur (sa température tombant néanmoins à 0 K s'il a perdu U). S'il y a variation d'énergie interne ΔU , c'est que le corps a reçu ou perdu de l'énergie (sous forme de chaleur par exemple, mais cela ne sera pas obligatoire). Cela sera affiné dans les cours ultérieurs. Pour un fluide, l'énergie interne correspond à l'énergie cinétique moyenne des molécules qui le compose (en l'absence de mouvement d'ensemble).

⁽²⁾ $E = Mc^2$ est l'énergie totale que peut céder un corps, mais au prix de sa désintégration (perte de masse) : réaction nucléaire

5. CHALEUR LATENTE Q_L ET CHALEUR DE COMBUSTION Q_c

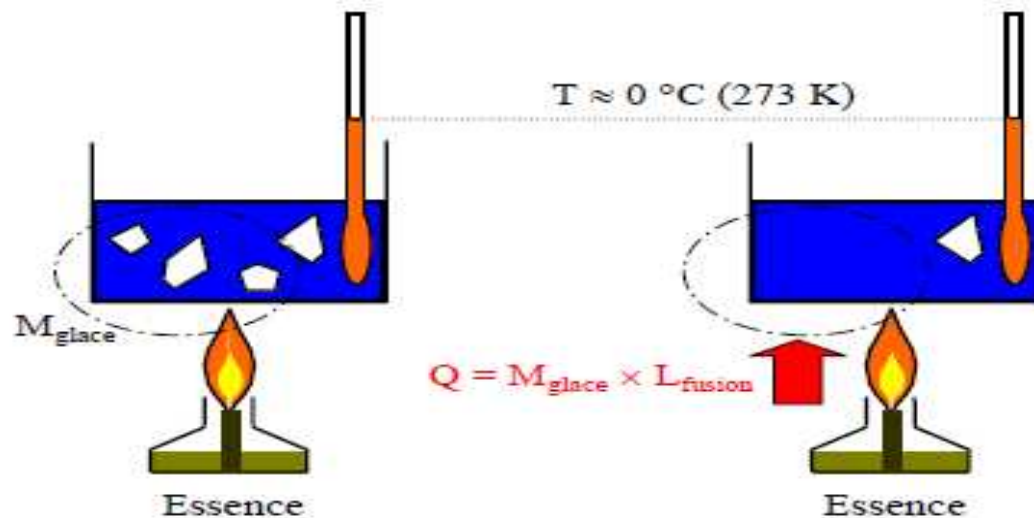
La relation $Q = M.C.\Delta T$ n'est cependant pas générale

En effet, on a vu en plaçant un métal chaud dans un bain d'eau / glace, que ce bain recevait une quantité de chaleur Q qui servait à faire fondre la glace et non à faire augmenter la température : $Q \neq 0$ or $\Delta T = 0 \rightarrow$ la relation précédente est donc mise en défaut dans ce cas.

En fait dans l'expérience précédente la chaleur reçue par la glace a servi à créer un changement de phase
solide (glace) \rightarrow liquide (eau)

et non à augmenter la température de la glace : cette chaleur est appelée **chaleur latente**.

Cette chaleur est une chaleur que doit perdre ou gagner le corps pour changer de phase et non pour augmenter sa température. Un changement de phase s'effectue toujours à température constante (et pression constante aussi d'ailleurs).



Q reçue par la masse M de glace fondue $\neq M \cdot C \cdot \Delta T \Rightarrow Q = M \cdot C \cdot \Delta T$ n'est pas général

$$Q = Q_L \triangleq M_{\text{glace}} \times L_{\text{fusion}}$$

Q_L est la chaleur à fournir pour faire fondre M kg de glace.

Q_L doit être considérée chaque fois qu'il y a un changement de phase du corps considéré.

$L_{\text{fusion}} \triangleq$ Chaleur latente (massique) de fusion de l'eau ($\approx 333 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$ pour la glace).

Différentes chaleurs latentes de fusion :

corps	argent	platine	fer	glace
$L_{\text{fusion}} [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}]$	$102 \cdot 10^3$	$111 \cdot 10^3$	$270 \cdot 10^3$	$333 \cdot 10^3$

Donc à 0°C il faut fournir 333 kJ à 1 kg de glace pour la faire fondre entièrement

Pour faire fondre $M = 1 \text{ kg}$ de glace (à $T_f = 0^\circ\text{C}$) il faudra apporter la chaleur $Q = 333 \cdot 10^3 \text{ J}$

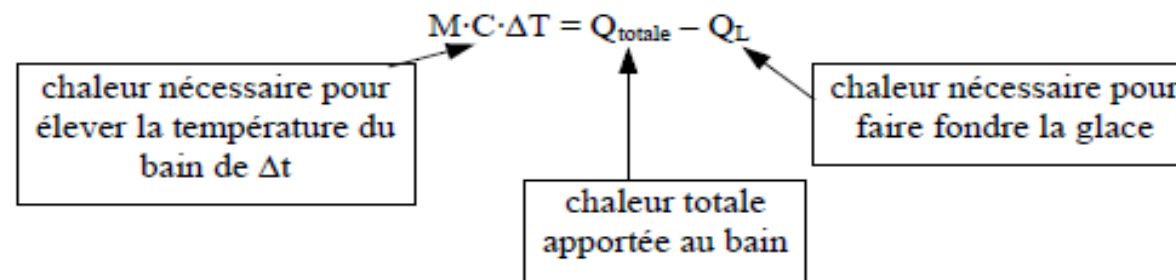
Pour faire fondre $M = 1 \text{ kg}$ d'argent (à $T_f = 961^\circ\text{C}$) il faudra apporter la chaleur $Q = 102 \cdot 10^3 \text{ J}$.

Le nombre 333.10^3 s'appelle "**chaleur latente de fusion**" (sous - entendu "massique") de la glace et on la note L_f

$$Q_L = M \times L_f \dots$$

L_f en J/K

Pour augmenter la température de l'eau, il faudra d'abord apporter la chaleur nécessaire pour faire fondre la glace (chaleur latente) puis seulement ensuite la chaleur reçue en surplus aura pour effet d'augmenter la température de l'eau.



On peut dire que la chaleur latente traduit l'inertie, la "récalcitrance" du corps à modifier son état de phase : pour élever sa température il faut d'abord s'assurer qu'il ne va pas changer de phase.

S'il change de phase pendant l'augmentation de température alors une énergie supplémentaire doit être fournie pour "franchir" le cap : le changement de phase nécessite un apport d'énergie (ou un retrait selon le sens du changement de phase).

Il faut également comprendre que la chaleur que nécessite un changement de phase est très élevée par rapport aux chaleurs nécessaires pour élever les températures.

Par exemple la chaleur latente (massique) de vaporisation de l'eau vaut $L_v = 2256$ kJ/kg.

Donc 1 kg d'eau (1 litre) nécessite 2256 kJ pour se vaporiser (elle doit être préalablement à la température de 100°C si elle est contenue par exemple dans une casserole de cuisine, c'est-à-dire quand sa pression est de 1 bar).

Cette valeur est à comparer à la chaleur nécessaire pour élever sa température de 100°C (0°C à 100°C) $\approx 4180 \times 100 \approx 418 \text{ kJ}$, soit 5 fois inférieure à la chaleur nécessaire pour la vaporisation.

Une vaporisation exige donc un apport non négligeable de chaleur.

De la même manière une liquéfaction (l'inverse c'est-à-dire le passage de l'état vapeur à l'état liquide) nécessite le retrait de la même quantité de chaleur, c'est-à-dire celle qui avait été nécessaire précédemment pour sa vaporisation : il faut donc extraire 2256 kJ à 1 kg de vapeur d'eau pour la liquéfier (elle doit être préalablement à 100°C si sa pression fait 1 bar).

Exercice 3 :

Nous disposons d'une masse $m_{\text{ess}} = 260 \text{ g}$ d'essence que l'on brûle pour échauffer $M = 4 \text{ kg}$ de glace initialement à -20°C sous la pression atmosphérique :

Quelle est la température finale de la vapeur obtenue ?

Données :

- Chaleur latente de fusion de la glace : $L_F = 352 \text{ kJ/kg}$
- Pouvoir calorifique de l'essence. $L_{\text{ess}} = 48.10^3 \text{ kJ/kg}$,
- Chaleur latente de vaporisation de l'eau : $L_V = 2256 \text{ kJ/kg}$,
- Capacité calorifique massique de la glace. $C_{\text{glace}} = 2000 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Capacité calorifique massique de l'eau. $C_{\text{eau}} = 4185,5 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Capacité calorifique massique de la vapeur d'eau $C_{\text{vap}} = 2020 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

REMARQUES :

On verra plus loin que la chaleur massique C qui intervient dans la relation

$Q_{\text{vapeur}} = M \times C_{\text{vapeur}} \times \Delta T$ dépend des conditions de vaporisation .Il existe en fait pour les gaz une chaleur massique à pression constante différente d'une chaleur massique à volume constant. On suppose dans cet exercice que tout le processus s'effectue à pression constante.