a) Enthalpie de changement d'état

On appelle **enthalpie molaire de changement d'état** $\Delta_{(état\,1 \to état\,2)} H_m$ la variation d'enthalpie au cours de la transformation d'une mole de corps pur de l'état 1 vers l'état 2. **Elle s'exprime en J.mol^{-1}**

On appelle enthalpie **massique** de changement d'état $\Delta_{(état\,1 \to état\,2)} h$ la variation d'enthalpie au cours de la transformation d'un kilogramme de corps pur de l'état 1 vers l'état 2. **Elle s'exprime en J.kg^{-1}**

à P_{atm} et à 100°C : pour l'eau $\Delta_{(liquide \to vapeur)} h = 2257\ kJ \cdot kg^{-1}$ **(on note aussi cette grandeur ℓ_{vap})**

Il faut donc fournir 2257 kJ à un kilogramme d'eau (initialement à 100°C) pour le faire passer intégralement à l'état de vapeur si cette eau est macroscopiquement au repos et que la pression qu'elle subit est constante

b) Deuxième loi de Joule

Les gaz parfaits vérifient la **Deuxime loi de Joule** :
Leur enthalpie molaire ne dépend que de la température, ce que l'on peut écrire : $H_m = H_m(T)$.

avec $H_m(T) = \dfrac{H(T)}{n}$ Énergie interne

Quantité de matière du système

Preuve : 1ère Loi de Joule $U_m = U_m(T)$ or $H = U + PV = U + nRT$ donc **$H_m = U_m + RT$:** bien fonction que de T
G.P

III .3) Capacité thermique à pression constante

a) Définition

On appelle **capacité thermique à pression constante** d'un système *fermé* Σ la grandeur C_p telle que la variation dH d'enthalpie de Σ lorsque la température varie de dT, *la pression restant constante,* est :

$dH = C_p\,dT$ (variation infinitésimale) Autre définition $C_P = \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

C_p se mesure en joules par kelvin : J·K^{-1} à priori H dépend de T,P,V et C_p peut dépendre de T

Rmq : Si la température passe de T_i à T_f (et le volume reste constant) $\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_P(T)\,dT$

b) Propriétés

La capacité thermique a pression constante est une grandeur **extensive** et **additive**.
Pour un échantillon de corps pur, dont la ≪ taille ≫ est donnée (dans un énoncé) par la quantité de matière n elle se calcule par :

$C_p = nC_{pm}$

ou C_{Vm} est la **capacité thermique molaire à pression constante** qui s'exprime en J·K^{-1}·mol^{-1}.

Si la ≪ taille ≫ est donnée(dans un énoncé) par la masse m, on la calcule par :

$C_p = m\,c_p$

ou c_V est la **capacité thermique massique à pression constante** qui s'exprime en J·K^{-1}·kg^{-1}.
En notant M la masse molaire du corps pur, on a $m = nM$, donc :

$C_{pm} = Mc_p$

c) Relation de Mayer

Rappel $\boldsymbol{dU = C_V\,dT = C_V\,dT}$

Avec C_V = 3 /2 nR pour un GP monoatomique
C_V = 5 /2 nR pour un GP diatomique (N_2, O_2 etc..)

Or pour un gaz parfait $\boldsymbol{H_m = U_m + RT}$ donc $\boldsymbol{H = U + nRT}$

Relation de Meyer

en dérivant par rapport à T à P fixé : $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial}{\partial T}(nRT)\right)_P \Leftrightarrow C_P = C_V + nR$ soit $\boldsymbol{C_P - C_V = nR}$

On écrit aussi avec les capacité thermiques molaires en divisant par n : : $\boldsymbol{C_{Pm} - C_{Vm} = R}$

d) Expression de C_p et C_{pm} pour un G.P

Pour un GP monoatomique $C_p = 3/2\,nR + n\,R = 5/2\,nR$ donc $C_{pm} = 5/2\,R$
Pour un GP diatomique $C_p = 5/2\,nR + n\,R = 7/2\,nR$ donc $C_{pm} = 7/2\,R$

Rmq importante :

Souvent on exprime C_{pm} et C_{vm} en fonction du coefficient de compressibilité adiabatique $\boldsymbol{\gamma = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}}}$

Pour un Gaz parfait monoatomique :

C_{vm} = 3/2 R et avec la relation de Mayer : $C_{pm} = 5/2\,R$ donc $\boldsymbol{\gamma_{G.Pmono.at.} = \frac{5}{3}}$

Pour un G.P diatomique :

C_{vm} = 5/2 R et avec la relation de Mayer : $C_{pm} = 7/2\,R$ donc $\boldsymbol{\gamma_{G.Pdi.at.} = \frac{7}{5}}$

De manière générale pour un G.P

$\boldsymbol{C_{Pm} - C_{Vm} = R}$ et $\boldsymbol{\gamma = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}}}$ donc $C_{Pm} - C_{Pm}\left(\frac{C_{Vm}}{C_{Pm}}\right) = R \Leftrightarrow C_{Pm} - C_{Pm}\left(\frac{1}{\gamma}\right) = R \Leftrightarrow C_{Pm}\left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) = R$

Finalement $\boldsymbol{C_{pm} = \frac{\gamma}{(\gamma - 1)} R}$

À savoir retrouver

Et comme $C_{Pm} - C_{Vm} = R$ on a $C_{Vm} = C_{Pm} - R = \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} - 1\right) R \Leftrightarrow \boldsymbol{C_{Vm} = \frac{1}{\gamma - 1} R}$

e) Extension pour des systèmes qui ne sont pas des gaz (phase condensée indilatable et indéformable)

On a aussi $\boldsymbol{H_m = H_m(T)}$

Exemple : **liquides et solides**

On considère souvent que C est indépendant de T pour les domaines de température étudiés donc

Pour liquides et solides : $\boldsymbol{\Delta U = \Delta H = C\,\Delta T = n\,C_m\,\Delta T = m\,c\,\Delta T}$ (J/K ; J/K/mol ; J/K/kg)

Avec $C_p \approx C_v$

Odg

c_{beton} = 880 J/K/kg et $\boldsymbol{c_{eau\ liquide} = c_{p\ eau\ liquide} = c_{v\ eau\ liquide} = 4{,}15\ kJ/K/kg}$