

Solution de la Série N : 3

Exercice 3 :

On calcule de deux façons les différences d'enthalpie et d'entropie d'un gramme de fer α entre $T_1=900^\circ\text{C}$ et $T_2=1400^\circ\text{C}$

- Méthode 1 : On considère la transition : $\alpha \rightarrow \gamma$ à $T_1=900^\circ\text{C} \rightarrow \gamma$ $T_2=1400^\circ\text{C} \rightarrow \alpha$ $T_2=1400^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned} H_\alpha(T_2) - H_\alpha(T_1) &= H_\alpha(T_2) - H_\gamma(T_2) + H_\gamma(T_2) - H_\gamma(T_1) + H_\gamma(T_1) - H_\alpha(T_1) \\ &= L_{\gamma \rightarrow \alpha}(T_2) + C_\gamma(T_2 - T_1) + L_{\alpha \rightarrow \gamma}(T_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_\alpha(T_2) - S_\alpha(T_1) &= S_\alpha(T_2) - S_\gamma(T_2) + S_\gamma(T_2) - S_\gamma(T_1) + S_\gamma(T_1) - S_\alpha(T_1) \\ &= \end{aligned}$$

$$\frac{L_{\gamma \rightarrow \alpha}(T_2)}{T_2} + C_\gamma \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{L_{\alpha \rightarrow \gamma}(T_1)}{T_1}$$

- Méthode 2 : On admet que le fer reste dans la phase α durant son chauffage de $T_1=900^\circ\text{C}$ à $T_2=1400^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned} H_\alpha(T_2) - H_\alpha(T_1) &= C_\alpha(T_2 - T_1) \\ S_\alpha(T_2) - S_\alpha(T_1) &= C_\alpha \ln \frac{T_2}{T_1} \end{aligned}$$

On a H et S sont des équations d'états donc :

$$\begin{aligned} L_{\gamma \rightarrow \alpha}(T_2) + C_\gamma(T_2 - T_1) + L_{\alpha \rightarrow \gamma}(T_1) &= C_\alpha(T_2 - T_1) \\ \frac{L_{\gamma \rightarrow \alpha}(T_2)}{T_2} + C_\gamma \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{L_{\alpha \rightarrow \gamma}(T_1)}{T_1} &= C_\alpha \ln \frac{T_2}{T_1} \end{aligned}$$

La solution de deux équations donne :

$$\begin{aligned} L_{\alpha \rightarrow \gamma}(T_1) &= \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} (C_\alpha - C_\gamma) \left(\ln \frac{T_2}{T_1} - 1 + \frac{T_1}{T_2} \right) = 19 \text{ Jg}^{-1} \\ L_{\gamma \rightarrow \alpha}(T_2) &= \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} (C_\alpha - C_\gamma) \left(\ln \frac{T_1}{T_2} - 1 + \frac{T_2}{T_1} \right) = 24 \text{ Jg}^{-1} \end{aligned}$$

Exercice 4 :

Pour la sublimation, la formule de Clapeyron s'écrit :

$$\frac{L}{TV_v} = \frac{dP_e}{dT} \Rightarrow L = TV_v \frac{dP_e}{dT}$$

NB : Le volume molaire du solide est négligeable devant le volume de la vapeur.

À très basse température, la vapeur se comporte comme un gaz parfait, donc $V_v = \frac{RT}{P_e}$

Donc :

$$L = T \frac{RT}{P_e} \left(\frac{5}{2} \alpha T^{\frac{3}{2}} + \frac{u_0}{RT^2} \alpha T^{\frac{5}{2}} \right) \exp \left(-\frac{u_0}{RT} \right) = u_0 + \frac{5}{2} RT$$